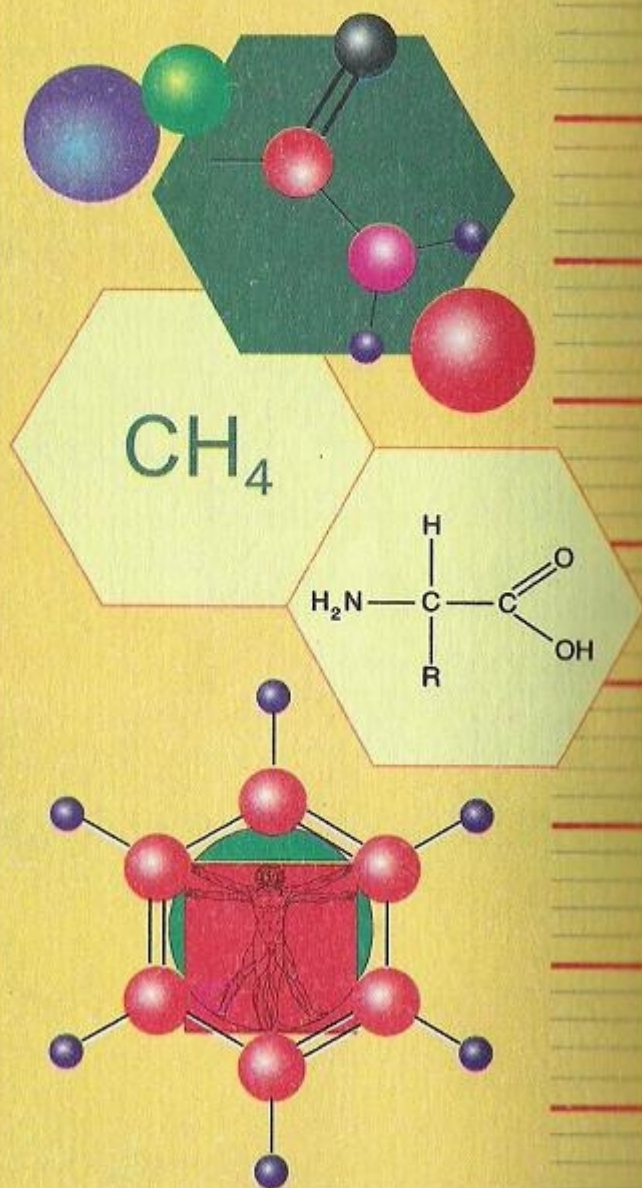
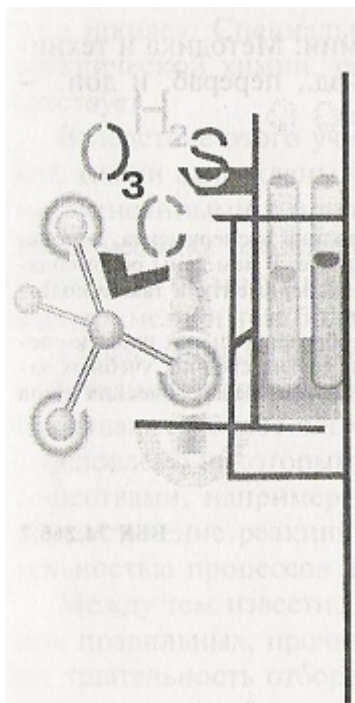


Л.А.ЦВЕТКОВ
ЭКСПЕРИМЕНТ
по органической химии
в средней школе



Л.А.ЦВЕТКОВ



ЭКСПЕРИМЕНТ по органической химии в средней школе

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА

ПОСОБИЕ ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ

Издание пятое, переработанное и дополненное

Под общей редакцией Е.И.Оржековской

Москва

«Школьная Пресса»
2000

ББК 74.265.7
Ц27

Цветков Л.Л.

Ц27 Эксперимент по органической химии: Методика и техника / Пособие для учителей. — 5-е изд., перераб. и доп. — М.: Школьная Пресса, 2000. — 192 с.

ISBN 5-9219-0034-6

В пособии основное внимание уделено методике эксперимента, используемого при изучении органической химии в школе. В нем даны рекомендации по демонстрационному и лабораторному эксперименту, а также полезные советы при постановке практических работ.

Пособие предназначено для учителей общеобразовательных школ и специализированных классов, лицеев, гимназий и других средних учебных заведений. Оно может быть рекомендовано и студентам педагогических вузов биолого-химического профиля.

ББК 74.265.7

ISBN S 9219-0034-6

© Л.А.Цветков, 2000

© Издательство «Школьная Пресса», 2000

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

По вопросам эксперимента в преподавании неорганической химии в школе имеется ряд ценных пособий. Среди них выдающимся является замечательный труд покойного Вадима Никандровича Верховского «Техника и методика химического эксперимента в школе». Специальное пособие по вопросам эксперимента в органической химии, рассчитанное на школьную программу, отсутствует.

Вследствие этого учителя в процессе преподавания органической химии вынуждены часто ограничиваться химическими опытами, описанными в приложении к стабильному учебнику. Но опыты в учебнике рассчитаны на выполнение их учащимися в классе и поэтому не могут в полной мере обеспечить демонстрационный эксперимент и тем более внеклассную работу по химии.

Существенным является также то обстоятельство, что техника и методика эксперимента по органической химии в ряде случаев оказываются более сложными, чем в неорганической химии. Это обусловлено некоторыми особенностями опытов с органическими веществами, например: затратой часто значительного времени на осуществление реакций, не всегда достаточной внешней выразительностью процессов и т.д.

Между тем известно, какое большое значение для формирования правильных, прочных и действенных знаний у учащихся имеют тщательность отбора опытов, безукоризненная техника их выполнения и правильное методическое использование.

Предлагаемое вниманию учителей пособие имеет целью хотя бы в некоторой степени заполнить существующий пробел в литературе по методике преподавания органической химии.

В первой части пособия автор стремился в кратких чертах охарактеризовать образовательное и воспитательное значение курса органической химии в советской школе, показать роль эксперимента и решении учебно-воспитательных задач, стоящих перед данным предметом, и рассмотреть некоторые общие вопросы техники и методики учебного эксперимента в органической химии.

Во второй части излагается техника выполнения опытов по всем темам школьной программы и, в необходимых случаях, даются методические указания по использованию их в ходе урока. Основное внимание автор уделил демонстрационному эксперименту, так как он мало освещен в методической литературе. В качестве лабора-

торных опытов описаны главным образом те, которые не могут достаточно успешно наблюдаться учащимися с демонстрационного стола.

Значительное место в предлагаемом пособии уделено описанию экспериментальных работ для внеклассных занятий учащихся в связи с изучаемым материалом, что имеет целью как удовлетворение и развитие интереса учащихся к науке и химическому производству, так и практическую помощь учителю в подготовке классного эксперимента.

Экспериментальные работы, проводимые на практических занятиях, параллельных курсу органической химии, здесь специально не выделены.

Для построения практических занятий учитель может, руководствуясь программой, отобрать работы из числа лабораторных и демонстрационных опытов, приводимых в настоящем пособии.

Автор не стремился дать непременно оригинальные, ранее неизвестные опыты по химии. Задача, прежде всего, состояла в том, чтобы отобрать и обработать наиболее известные из них, применяющиеся уже в школах и проверенные на практике.

Новые опыты пришлось вводить лишь в тех случаях, где школьный эксперимент вообще был мало разработан (например, в обосновании структурных формул веществ) или не разработан совсем (например, в освещении современных успехов органической химии). Разумеется, что на первых порах это не могло быть сделано достаточно полно. Задача введения новых опытов в преподавании химии, особенно знакомящих учащихся с достижениями современной науки и промышленности, еще ждет своего разрешения и творческого участия многих учителей.

Большинство опытов по органической химии дано в нескольких вариантах различной степени сложности и иногда в различном методическом плане. Это позволит учителю отбирать их в соответствии с имеющимися возможностями и разнообразить методы обучения.

В связи с тем, что учебная программа по химии в последние годы подвергалась сокращениям, некоторые опыты, описанные как демонстрационные, очевидно, не смогут быть поставлены в классе. Автор все же не считал целесообразным исключать их из предлагаемого пособия, так как они могут быть полезны в процессе внеклассной работы по химии.

Автор выражает глубокую признательность проф. Л.М.Сморгонскому, чл.-кор. АПН РСФСР С.Г.Шаповаленко и чл.-кор. РСФСР Л.А.Дубынину за ценные советы и указания при подготовке рукописи к печати.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Последнее переиздание книги выдающегося отечественного ученого, члена-корреспондента РАО Л.А.Цветкова «Эксперимент по органической химии» состоялось более двадцати лет назад. В настоящее время эта книга стала библиографической редкостью. Вместе с тем и для условий современной школы рекомендации автора остаются актуальными. Автор предлагает не перечень различных опытов, используемых в преподавании органической химии в школе, а стройную, методически обоснованную систему формирования знаний учащихся, основанную на химическом эксперименте.

Настоящее издание пособия является сокращенным и переработанным. Сокращения коснулись отдельных разделов книги, в которых подробно рассматривалось, например, оборудование школьного химического кабинета (в настоящее время издано много пособий, практикумов и нормативных документов, посвященных этому вопросу). Из пособия исключены некоторые опыты в связи с их сложностью или отсутствием необходимости их осуществления. Введена современная номенклатура органических и неорганических соединений, хотя кое-где сохранены тривиальные названия, используемые до сих пор. Редактор выражает надежду, что опыты, предлагаемые автором для проведения внеклассной (кружковой) работы, заинтересуют и современного учителя.

При работе над переизданием была использована современная литература. Поэтому, наряду со списком, предлагаемым автором, в пособии приводится и список литературы, рекомендуемый редактором.

Е. И.ОРЖЕКОВСКАЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ШКОЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНО-ВОСПИТАТЕЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ШКОЛЬНОГО КУРСА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Эксперимент в преподавании органической химии, как и всякой другой естественнонаучной дисциплины, имеет целью способствовать решению основных учебно-воспитательных задач, стоящих перед предметом.

Поэтому, прежде чем определить содержание школьного эксперимента, а также формы и методы его проведения, следует хотя бы кратко рассмотреть задачи изучения органической химии в средней школе и роль эксперимента в этом изучении.

Органическая химия как часть школьного курса химии решает прежде всего общие задачи, стоящие перед учебным предметом в целом. Она содействует, таким образом, общему образованию и политехнической подготовке учащихся. Вместе с тем органическая химия позволяет учителю успешно решать отдельные образовательные задачи и глубже ставить некоторые вопросы воспитания учащихся.

Органическая химия, являясь самостоятельной ветвью химической науки, изучает углеродосодержащие вещества и те превращения, которые с ними происходят. Она оперирует колоссальным многообразием веществ, причем в большинстве своем они отличаются от веществ неорганических более сложными: составом, строением и химическими свойствами.

Рассматривая вещества и явления, органическая химия помогает понимать процессы, происходящие в окружающем нас растительном и животном мире, познавать сущность и закономерность жизни.

Этим, прежде всего, определяется образовательное и воспитательное значение курса органической химии.

Характерной чертой органических соединений является ярко выраженная зависимость их химических свойств не только от качественного и количественного состава, но и от внутреннего строения молекул. Поэтому учение о химическом строении, включаю-

щее концепцию электронных смещений и стереохимические аспекты, имеет в органической химии фундаментальное значение. Можно сказать, что научное мышление химика-органика основывается на современных представлениях о строении органических веществ.

Ознакомление учащихся с важнейшими органическими производствами вносит существенный вклад в их политехническую подготовку. Рассмотрение процессов переработки газа, нефти и каменного угля дает понятие об основах топливной промышленности. На примере синтеза этилового спирта или уксусной кислоты учащиеся знакомятся с промышленностью тяжелого органического синтеза. Ознакомление с переработкой жиров, крахмала и других сельскохозяйственных продуктов позволяет сформировать представление о применении химии в пищевой промышленности. Изучение промышленных способов получения каучука, смол, пластмасс и волокон дает понятие о важнейшей в настоящее время отрасли народного хозяйства — промышленности синтетических материалов.

В процессе изучения всех этих производственных вопросов учащиеся встречаются с осуществлением на практике таких типичных процессов органической химии, как восстановление и окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация и гидролиз, полимеризация и поликонденсация и другие. Они знакомятся с работой наиболее типичных химических аппаратов, как применяемых преимущественно в промышленности органической химии, так и общих для химической промышленности в целом. Здесь на новых примерах обогащаются и закрепляются знания учащихся о важнейших принципах химического производства — непрерывности процессов, противотоке веществ, развитии их поверхности, применении катализаторов, выборе оптимальных условий для проведения реакций и т.п.

Содержание курса органической химии, при соответствующем освещении его, способствует формированию у учащихся научного мировоззрения. Предсказание свойств веществ по установленной структуре и возможность синтеза веществ на основе указаний теории строения убеждают учащихся в реальности существования атомов, молекул и в истинности самих научных теорий. Здесь с большой убедительностью раскрывается материальное единство мира, (многочисленные вещества состоят из ограниченного числа элементов), всеобщая связь веществ и явлений в природе (общность свойств веществ в пределах класса, генетическая связь между различными классами соединений), причинная обусловленность явлений и т.д. Органическая химия помогает познать движение и развитие в природе (превращения веществ, круговорот элементов, образование сложных веществ из простых). Она подводит учащихся-

ся к пониманию законов диалектического развития природы, и прежде всего закона перехода количественных изменений в качественные, который здесь проявляется особенно наглядно. Основные положения теории химического строения органических веществ помогают глубже понять этот закон, так как показывают, как количественные изменения в составе и структуре молекул вследствие взаимного влияния атомов ведут к появлению новых веществ. Так в общих чертах может быть охарактеризовано образовательное и воспитательное значение курса органической химии в средней школе.

НАУЧНЫЙ И УЧЕБНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В завоевании того богатства знаний, которым обладает человечество в области органической химии, исключительную роль сыграл эксперимент. Изучение химических процессов путем наблюдения в естественных природных условиях не может дать достаточного результата.

Вещества находятся обычно не в чистом виде, а в сложных сочетаниях друг с другом, сущность процессов глубоко скрыта под видимыми внешними явлениями. Химик должен изолировать вещество, чтобы приступить к его изучению; он должен в искусственно созданных условиях проследить все его многообразные отношения к другим веществам, чтобы иметь возможность проникнуть в его сущность, т.е. понять его структуру.

Другими словами, химик должен прибегнуть к эксперименту, который существенно отличается от простого наблюдения. Эксперимент — это изучение явления в особых, специально созданных условиях, которые могут варьироваться экспериментатором, чтобы полнее выявить обусловленность явления, вскрыть существующие связи и отношения веществ.

Изучив вещество, химик-органик часто приступает к искусственному получению его или же ставит себе цель, руководствуясь теорией строения органических соединений, синтезировать новое вещество, неизвестное природе с заранее заданными свойствами. Здесь также создаются специальные условия для того или иного явления, и эксперимент выступает как критерий правильности гипотезы ученого.

Очевидно, что в содержание учебного предмета должны входить не только факты, закономерности и объясняющие их теории, но и методы, какими научные факты добываются.

Еще Д.И.Менделеев в свое время учил: «Знание выводов, без сведения о способах их достижения, легко может вести к заблуж-

дению в философской и даже в практической стороне наук»¹ и что «необходимо усвоить прежде всего химическую практику, т.е. мастерство предмета, искусство спрашивать природу и слышать ее ответы в лабораториях и книгах»².

Химия — наука экспериментальная, поэтому стоит только отойти от этого правила и начать изучать «слова», пусть даже совершенно правильные, вместо конкретных явлений, как резко снижается качество знаний, порой несмотря на внешнее их благополучие. Ведь химический эксперимент выступает и как объект изучения и как средство обучения.

Естественно, что в едином учебном процессе не существует двух отдельных видов эксперимента, эксперимент един, и сказанное отражает лишь его разные стороны. Школьный эксперимент одновременно дает представление о методах самой науки и является одним из средств (иногда говорят — методов) обучения ее основам. Поэтому при всей общности научного и учебного эксперимента в своей основе последний имеет некоторые особенности, чего нельзя не учитывать при постановке эксперимента в школе.

В учебном эксперименте, как и в научном, вскрываются объективно существующие отношения, связи между веществами и явлениями. Но в то время как в научном эксперименте эти отношения выясняются чаще всего впервые и результат опыта лишь предполагается, он неизвестен, в учебном эксперименте результат опыта предопределен. Он известен, прежде всего, учителю. Учащимся в одних случаях результат опыта так же может быть известен, как, например, в лабораторной работе, иллюстрирующей сообщенные учителем сведения, или на практических занятиях, проводимых в заключение изученной темы. В других случаях результат может лишь предполагаться, например, при распознавании веществ, тогда для учащихся эксперимент играет роль как бы научного эксперимента.

Научный эксперимент не имеет строгих ограничений во времени. Учебный эксперимент, как правило, должен длиться несколько минут, и во всяком случае он должен быть ограничен рамками урока. Лишь в отдельных, особых случаях часть опыта может быть перенесена на следующее занятие. Это требование объясняется тем, что эксперимент играет подчиненную роль по отношению к содержанию урока и не должен нарушать строгой логики развертывания этого содержания.

Учебный эксперимент более схематичен, технически более

¹ Д.И.Менделеев. Основы химии. Изд. 4-е. 1881. С. V. (Предисловие)

² Там же. С. XII.

прост, чем эксперимент научный. Он должен быть освобожден от деталей, способных отвлечь внимание от основной идеи опыта — показа того или иного явления.

В учебном эксперименте, особенно демонстрационном, немалое значение имеет и внешняя его выразительность. Эксперимент необходимо аккуратно и красиво оформить, все части прибора расположить в удобном для восприятия учащимися виде. Существенные, но плохо видимые детали приборов приходится изображать на доске.

В учебном эксперименте стремятся обеспечить наглядность самого процесса, и это нередко составляет основную методическую трудность. Учитель демонстрирует, например, получение диэтилового эфира из спирта. Учащиеся наблюдают, что жидкость из одного сосуда перегоняется в другой. У них может создаться впечатление, что здесь происходит перегонка спирта, так как нет резких видимых признаков химической реакции (эфир также бесцветен, как и спирт). Малая наглядность реакции не смущает ученого, так как он будет подробно исследовать полученное вещество. Учителю же приходится прибегать к специальным приемам, чтобы достичь необходимой убедительности опыта.

Наконец, следует сказать, что при изучении химии иногда приходится прибегать, как иногда говорят, к «мыслительному эксперименту» — представлять в уме, без наблюдения на опыте, те или иные процессы, характеризующие свойства веществ, их получение и т.д., и в уме определять те результаты, к которым тот или иной опыт может привести. Такой «мыслительный эксперимент» необходим, во-первых, потому что невозможно показать воочию все явления, иллюстрирующие многообразные свойства изучаемых веществ в то ограниченное время, которое отводится на прохождение предмета; во-вторых, потому, что для школьной лаборатории недоступны некоторые процессы, изучение которых, однако, необходимо. Наконец, он имеет значение и для развития у учащихся воображения как репродуцирующего, т.е. умения создавать образ объекта в соответствии с описанием его, так и творческого, когда человек самостоятельно создает новые образы.

Воспитание этих качеств совершенно необходимо, так как нельзя охватить всего богатства науки через непосредственные ощущения; в дальнейшем учащимся придется многое изучать со слов лектора и по книгам. Поэтому нужно уметь ярко представлять себе сказанное и написанное, чтобы правильно понимать и прочно запечатлевать в памяти.

При этом мы, конечно, должны иметь в виду, что все представления могут создаваться только на основе образов, полученных в

предшествующих восприятиях. Поэтому у ученика должен быть определенный круг непосредственных наблюдений, опираясь на которые можно было бы создавать и эти представления.

Таким образом, при сочетании обычного и «мыслительного» эксперимента первый из них, связанный с непосредственным наблюдением, лежит в основе всего обучения.

ЗАДАЧИ И СОДЕРЖАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА В ПРЕПОДАВАНИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выше было охарактеризовано учебно-воспитательное значение школьного курса органической химии. Каковы же в связи с этим конкретные задачи химического эксперимента, если учесть те особенности, которые присущи ему в учебном процессе?

Чтобы ответить на поставленный вопрос, рассмотрим кратко, что составляет конкретное содержание данного раздела школьного курса химии.

В органической химии изучаются вещества различных классов органических соединений. Выбор этих веществ определяется: а) значением их для усвоения основ науки; б) важностью для человека и народного хозяйства страны; в) доступностью для понимания школьника.

В связи с этим в школьном курсе химии представлены такие основные классы соединений, как углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, сложные эфиры, углеводы, нитро- и аминоксоединения, белки. Не включаются в курс многие полифункциональные соединения, красители, гетероциклические соединения, алкалоиды и ряд других классов веществ, недоступных школьнику для усвоения в отведенное время.

Первая задача эксперимента состоит в том, чтобы обеспечить наглядное ознакомление с изучаемыми веществами. С этой целью демонстрируются коллекции, выдается для ознакомления раздаточный материал, ставятся опыты, характеризующие физические свойства веществ.

Вторая задача эксперимента заключается в том, чтобы показать химические реакции веществ в более наглядной форме. Вне зависимости от того, проводится ли эксперимент в виде иллюстрации к сказанному учителем или, основываясь на результатах опыта, учащиеся делают выводы о свойствах вещества, эксперимент должен обеспечить «живое созерцание» действительности.

Непосредственные наблюдения и слово учителя должны здесь в полной мере соответствовать друг другу и в тесном взаимо-

действию обеспечивать правильное формирование научных понятий.

Третья задача эксперимента — помочь учителю раскрыть перед учащимися идею развития в органической химии: генетическую связь веществ, переходы между классами органических соединений, синтеза сложных веществ из простых, обусловленность реакций внешними условиями и т.п. Соответствующие процессы, имеющие большое значение для формирования мировоззрения, должны предстать перед учащимися как реальные явления, а не как уравнения на доске и бумаге.

При этом необходимо иметь в виду, что, хотя проблема взаимной связи и развития выступает в органической химии ярче, чем в неорганической, она все же не имеет здесь той выразительности и непосредственной доступности, как, например, в явлениях природы, изучаемых биологией. Поэтому учителю нужно проявить здесь достаточное внимание, чтобы эта важная сторона науки была правильно раскрыта перед учащимися, чтобы органическая химия, таким образом, помогала им воспринимать естествознание в целом.

Следующая задача эксперимента, особенно характерная для преподавания органической химии, — показать на конкретных, убедительных фактах зависимость химических свойств веществ от их строения и характер взаимного влияния атомов в молекулах.

Поскольку эти вопросы при изучении неорганической химии обычно не рассматриваются и у учащихся нет соответствующих предварительных представлений, роль эксперимента здесь становится особенно ответственной. К «мыслительному эксперименту» здесь прибегать нельзя по крайней мере до тех пор, пока учащиеся на выводе формул нескольких веществ наглядно не убедятся, как в науке определяется химическое строение веществ, как зависят свойства от этого строения и как присутствие тех или иных атомов влияет на поведение других атомов и вещества в целом.

Опыт показывает, что чисто описательное изучение органической химии, когда от учащихся требуют лишь перечислить сведения об отдельных веществах и написать уравнения химических реакций, представляется им нагромождением бесконечного количества случайных фактов. Структурные формулы, введенные догматически, становятся для них лишь схемами, которые надо заучивать и уметь чертить. Без знания реальных основ определения структуры молекул учащиеся усваивают теорию химического строения поверхностно. Сопоставление свойств со строением при этом гели и делается, то оно чаще бывает чисто формальным, ассоциа-

тивным, а не внутренним, осмысленным. Химическое строение вещества и его характерные свойства здесь сосуществуют, а не находятся в причинно-следственной связи.

С переходом в мир органической химии перед учащимися открылись широкие перспективы познания одной из основных химических проблем — связи свойств веществ с их строением. К сожалению, в школьных условиях, мы не всегда имеем возможность привести достаточно строгое экспериментальное доказательство химического строения веществ. Это объясняется тем, что учащимся неизвестно строение многих других веществ, по превращению в которые можно судить о структуре исходного вещества, малодоступны на уроке и количественные опыты, которые часто необходимы для этой цели, и т.д. Поэтому в некоторых случаях при доказательстве строения приходится идти на известные упрощения, однако они не должны выходить за пределы допустимых упрощений при переходе от научного эксперимента к учебному.

Ученики одной из школ, где в преподавании органической химии проводилось экспериментальное доказательство формул строения, впоследствии заявили: «Самое интересное и важное в органической химии, что в ней вещества изучаются более углубленно и доказывается, почему вещество имеет такую формулу, а не какую-нибудь другую».

Далее задача эксперимента состоит в том, чтобы содействовать успешному политехническому обучению школьников.

С его помощью учитель может показать многогранную связь органической химии с жизнью, показать применение химических знаний в производстве, раскрыть научные основы важнейших химических производств.

Методически правильное ознакомление учащихся с научными основами того или иного производства может быть поставлено лишь на базе конкретных наблюдений. Эксперимент должен дать наглядный показ главного химического процесса, лежащего в основе того или иного химического производства. Совершенно очевидно, что при этом должна идти речь об ознакомлении учащихся с современным производством, т.е. с теми процессами, которые находят сейчас преимущественное распространение и имеют перспективу дальнейшего развития.

В соответствии с программой и возможностями школьного курса мы можем ознакомить учащихся экспериментальным путем с химическим использованием природного газа (хлорирование), с перегонкой нефти, с использованием газов нефтепереработки (получение спирта из этилена), с получением некоторых смол, пласт-

масс (например, фенолформальдегидной смолы, полиметилметакрилата), с переработкой жиров и крахмала и т.д.

К сожалению, много интересного и существенно важного с точки зрения характеристики путей развития промышленной химии мы показать учащимся пока не в состоянии, так как соответствующий учебный эксперимент не разработан или недоступен по своим условиям. Мы не можем пока продемонстрировать, например, получение хлорвинила из ацетиленов, бутадиена из бутана, синтез какого-либо каучука или полиэтилена, показать гидрирование твердого топлива, получение спиртов окислением парафинов и т.д.

Наконец, задача химического эксперимента и в том, чтобы вооружить учащихся практическими умениями.

Выполнение учащимися опытов по органической химии, часто более сложных, чем опыты с неорганическими веществами, способствует выработке умений применять знания на практике и умений обращения с веществами и лабораторной техникой, что, как известно, также имеет важное значение в практической подготовке. В содержании этих опытов должна отражаться многогранная связь органической химии с жизнью, которую можно осуществить, ставя в числе других такие практические работы, как исследование свойств технических материалов; распознавание органических веществ в сельском хозяйстве и т.д.

Во второй части предлагаемого пособия мы стремились так подобрать и построить опыты по органической химии для средней школы, чтобы они в какой-то мере отвечали очерченным выше задачам.

Здесь мы не останавливаемся специально на том, что, помимо изложенных выше задач, эксперимент по органической химии способствует развитию у учащихся внимания, аккуратности, наблюдательности, настойчивости в преодолении трудностей и ряда других качеств, так как в этом мы не усматриваем существенных отличий его от эксперимента по неорганической химии.

РАЗНОВИДНОСТИ УЧЕБНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

По организационным формам и месту, занимаемому в педагогическом процессе, учебный эксперимент подразделяется на: а) демонстрационный, б) лабораторный, в) практические занятия учащихся.

Очевидно, что эксперимент необходим в обучении как источник знания, как средство применения знаний и как критерий их истинности. Поэтому наиболее важными формами эксперимента

в данном курсе являются демонстрационные опыты учителя и практические занятия учащихся.

Иногда говорят, что демонстрационный эксперимент обеспечивает «живое созерцание» и стоит поэтому в начальной стадии процесса познания, а практические занятия завершают изучение применением знаний и выработкой практических навыков.

Однако такое мнение нельзя считать абсолютно правильным. Ведь демонстрации учителя не только составляют начальный этап изучения, они используются в ходе последующих рассуждений, к ним обращаются при обобщениях, в них проверяются гипотезы, в них непременно находят и практическое применение знания учащихся. Точно так же практические занятия, кроме практического применения знаний, содержат в себе элементы новых восприятий, иногда требуют от учащихся обобщений, проверки гипотез и т.д.

Демонстрационный эксперимент до некоторой степени решает почти все основные задачи, стоящие перед химическим экспериментом. Он обеспечивает наглядное восприятие изучаемых веществ и явлений, дает основу для теоретических выводов и обобщений; иллюстрирует практические применения науки, вскрывая связь ее с жизнью и производством; является животворным источником развития мышления учащихся; помогает закреплению знаний, дает возможность постановки упражнений в применении знаний и закладывает основы для формирования экспериментальных умений учащихся.

Находясь в руках учителя, демонстрационный эксперимент дает возможность разрешать эти задачи наиболее экономно во времени и наиболее правильно в техническом и методическом отношениях.

Лабораторные опыты, проводимые в процессе изложения материала учителем, на уроках органической химии могут найти несколько более ограниченное применение, чем при изучении неорганической химии.

Многие опыты по органической химии, в случае проведения их учащимися, поглощают настолько много времени, что невольно превращаются в самоцель и уводят от разрешения основной, ведущей задачи урока; теоретический уровень преподавания при этом снижается.

На первых порах обучения химии (8-9 кл.) лабораторные работы, безусловно, должны занимать значительное место. При изучении же органической химии нам представляется целесообразным в виде лабораторных ставить прежде всего те опыты, которые не могут быть надлежащим образом восприняты учащимися при демонстрировании учителем. Подобные опыты, безусловно, следует

ставить по ходу урока. Такую постановку опытов часто называют демонстрацией, приближенной к учащимся.

Практические занятия — это такая форма учебной работы, когда выполнение учащимися химических опытов является основным содержанием урока.

Практические занятия ставятся обычно в заключение прохождения одной или нескольких тем курса. Они способствуют:

- закреплению знаний по химии, в том числе и основного экспериментального материала, путем самостоятельного выполнения учащимися наиболее важных опытов. При этом практические занятия, проводимые в заключение ряда тем, дают возможность заочно обобщать экспериментальный и теоретический материал, что не всегда возможно на уроке;
- развитию экспериментальных умений и овладению техникой химического эксперимента. При этом особое внимание должно быть уделено технике безопасности, тем более что большинство органических соединений огнеопасны, ядовиты, летучи;
- творческому применению знаний в процессе экспериментального решения задач и практических вопросов. Такие работы имеют большое значение для воспитания умения пользоваться знаниями в активной форме, для воспитания творческой мысли и инициативы и расширяют представления учащихся о роли химии в жизни. Здесь они в самой непосредственной форме убеждаются в истинности научных знаний и в практическом их значении.

Демонстрационные, лабораторные опыты, практические занятия относятся к классным формам эксперимента. В школе имеют место и внеклассные формы работы по химии, преимущественно в виде кружков, где эксперименту отводится значительное место.

Экспериментальная работа в кружке помогает углубить знания по химии, обогатить учащихся наблюдениями многообразных химических явлений, приучить их к самостоятельной работе в лаборатории и правильному выполнению многообразных лабораторных операций.

Временами работа кружка тесно переплетается с учебными занятиями: учащиеся в кружке продолжают отдельные опыты, начатые на уроке и требующие длительного времени, результаты своей работы они выносят на следующие занятия в классе: они готовят для уроков по химии необходимые вещества, иллюстрации, модели; подробно изучают местные производства, оформляют материалы этого изучения для использования в классе и т.д.

В условиях внеклассной работы возможно ознакомление и с некоторыми химическими процессами, не изучаемыми по программе, когда нужно получить, например, необходимые препараты

(сульфирование, diazotирование и т.п.), а также с лабораторными операциями, не встречающимися на практических занятиях (перекристаллизация, перегонка с водяным паром и т.п.).

МЕТОДИКА ДЕМОНСТРАЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Характерными чертами демонстрационного эксперимента в органической химии являются следующие:

- Эксперимент в преподавании органической химии в большой степени является средством «спрашивать природу», т.е. средством опытного исследования изучаемых вопросов, а не только иллюстрацией сведений о веществах, сообщаемых учителем. Это определяется как особенностями самого учебного предмета, так и тем обстоятельством, что органическая химия изучается уже на базе значительной химической подготовки учащихся.

- Наиболее существенные демонстрационные опыты в большинстве случаев оказываются более продолжительными во времени, чем опыты по неорганической химии. Иногда они занимают почти целый урок, а в отдельных случаях и не вмещаются в рамки 45-минутного урока.

- Демонстрационные опыты в ряде случаев менее наглядны и выразительны, чем в курсе неорганической химии, так как в наблюдаемых процессах мало внешних изменений, а получаемые вещества часто не имеют резких отличий в свойствах от исходных веществ.

- В опытах по органической химии большое значение имеют условия протекания реакций: даже незначительное изменение этих условий может привести к изменению направления реакции и получению совершенно других веществ.

- При постановке опытов по органической химии есть значительная опасность недостаточного осмысления их учащимися. Это объясняется тем, что опыты протекают часто длительное время, а иногда ставится параллельно несколько демонстраций, что заставляет учащихся распределять свое внимание одновременно на несколько объектов. К тому же путь от явления к сущности здесь часто сложнее, чем при изучении неорганической химии.

- В связи с тем что в школьных условиях значительное число важных химических процессов не может быть продемонстрировано, неизбежно ознакомление учащихся с целым рядом фактов без демонстрации опытов, по рассказу учителя, по схемам, рисункам и т.п.

Рассмотрим в этой последовательности, какие методические выводы отсюда следуют.

1. Эксперимент органической химии дает весьма благодарный материал для умственного развития учащихся и воспитания творческих способностей к решению выдвигаемых проблем.

Если эти возможности мы хотим использовать, демонстрируемые опыты не могут сводиться лишь к наглядной иллюстрации слов учителя. Такое преподавание едва ли способно пробудить самостоятельную мысль учащихся. Эксперимент особенно ценен как средство изучения природы и поскольку он является источником знаний, он развивает наблюдательность учащихся и стимулирует их мыслительную деятельность, а также заставляет сопоставлять и анализировать факты, создавать гипотезы и находить пути их проверки, уметь приходить к правильным выводам и обобщениям.

С этой точки зрения приобретают большое значение опыты, показывающие генетическую связь классов органических веществ; опыты, проверяющие предположения о свойствах веществ и способах их получения на основании теории строения; опыты, ведущие к заключению о том или ином строении молекулы вещества.

Чтобы демонстрационные опыты дали надлежащие результаты, необходимо стремиться выполнять следующие условия: а) четко поставить проблему, требующую экспериментального решения, и разработать с учащимися основную идею опыта; цель и идею опыта учащиеся должны усвоить до эксперимента и во время эксперимента руководствоваться ими; б) учащиеся должны быть подготовлены к эксперименту, т.е. должны обладать необходимым запасом знаний и представлений для правильного наблюдения и дальнейшего обсуждения опыта; в) учащиеся должны знать назначение отдельных частей прибора, свойства используемых веществ, что наблюдать во время опыта, по каким признакам можно судить о процессе и о появлении новых веществ; г) правильно должна быть построена цепь рассуждений на материале опыта, и к необходимым выводам на основе опытов учащиеся должны подойти сами под руководством учителя.

Особенно важно обеспечить сознательное и активное участие учащихся в проведении опыта и обсуждении его результатов. Это может достигаться системой вопросов, которые ставит учитель в связи с экспериментом, например: «Что мы хотим узнать при помощи этого опыта?», «Какие вещества мы должны взять для опыта?», «Почему мы применяем в приборе ту или иную деталь?», «Что наблюдали в этом опыте?», «По каким признакам мы можем судить, что шла химическая реакция?», «Какие условия необходимы для реакции?», «Почему вы думаете, что получилось такое-то вещество?», «Как на основании этого опыта можно сделать тот или иной вывод?», «Можно ли сделать такой-то вывод?» и т.д.

Такая методика химического эксперимента приучает учащихся правильно наблюдать, воспитывает устойчивое внимание, строгость суждений, способствует прочному закреплению правильных представлений, развивает интерес к предмету.

2. Большой методической тщательности требуют опыты по органической химии ввиду длительности их во времени. Из числа опытов, рекомендуемых программой и учебниками, свыше 60% являются «длительными», требующими на свою постановку от 10 мин до 1 ч, а в отдельных случаях и больше. Среди таких опытов можно назвать следующие: фракционная перегонка нефти, получение бромбензола, брожение глюкозы, получение бромэтана, нитрование клетчатки, синтез нитробензола и анилина, получение ацетальдегида из ацетилена, полимеризация метилметакрилата или другого мономера, количественные опыты в связи с доказательством структурных формул и др.

Одни учителя стараются избегать длительных опытов, боясь задержать темп прохождения курса, другие в постановке таких опытов допускают существенные методические неточности, третьи, наоборот, высоко ценят эти опыты, характерные для органической химии и не отходят от начатого эксперимента. При этом утомительно тянется урок в ожидании результата опыта, т.е. происходит расточительная трата времени, и педагогическая ценность урока снова оказывается невысокой.

Как же строить урок с использованием длительного эксперимента?

Там, где возможно, следует стремиться прежде всего к сокращению времени на проведение опыта. Это может быть достигнуто различными путями.

Иногда можно ограничиться получением небольшого количества вещества, достаточного лишь для его распознавания, или не извлекать продукт в чистом виде, если он с убежденностью может быть опознан в результате реакции. Можно рекомендовать предварительное нагревание реакционной смеси или разумно уменьшать количество исходных веществ.

Значительное сокращение времени дают также следующие приемы. Поставив тот или иной опыт, можно не дожидаться его окончания на данном уроке, а, отметив начало реакции, показать готовые продукты, с тем чтобы на следующем уроке представить и вещества, полученные в начатом опыте, или, начав опыт на уроке, воспользоваться аналогичным опытом, заготовленным заранее, где реакция уже в значительной степени прошла, и здесь на уроке поставить извлечение полученных веществ.

Подобная организация опытов не будет означать уход от наглядности в догматизм, так как основные стадии процесса здесь сохраняются и находят необходимое объяснение. Учащиеся видят медлительность протекания процесса и с полным доверием относятся к демонстрации конечной стадии опыта.

С особой тщательностью ставятся опыты, которые указанными выше способами не могут быть сколько-нибудь значительно сокращены во времени.

Вот один из возможных вариантов методического оформления подобных опытов.

В классе обсуждается строение этилового спирта. Перед учащимися ставится вопрос:

«Какой реакцией можно подтвердить наличие гидроксильной группы в молекуле спирта?»

Путем наводящих вопросов о том, какие гидроксилсодержащие вещества изучались в неорганической химии и с какими веществами они реагировали, учитель вызывает со стороны учащихся предложение провести реакцию с соляной или бромистоводородной кислотой. В случае наличия гидроксильной группы можно ждать образования воды и известного учащимся хлористого (бромистого) этила. Называются исходные вещества, объясняется устройство прибора и ставится соответствующий опыт. Составляется предположительное уравнение реакции.

Во время опыта ставится вопрос: «В какие реакции еще может вступать спирт установленного нами строения?» Учащиеся вспоминают получение этилена. Учитель спрашивает, как ставился в классе этот опыт, и предлагает составить уравнение реакции. Далее учитель требует суммировать химические свойства спирта. Вызванный ученик указывает реакцию спирта с натрием, реакцию получения этилена, приводит соответствующие уравнения, пишет уравнение реакции с бромистым водородом, называет образующийся при этом продукт.

В этот момент учитель привлекает внимание класса к опыту. В приемнике собралось уже значительное количество бромистого этила. Учитель отделяет его от воды (без промывки) и обносит по классу. Одновременно он спрашивает: «Как называется это вещество и как оно получено?»

В подобных случаях учащиеся должны очень хорошо знать цель опыта, исходные вещества, направление опыта, чтобы при возвращении к нему после некоторого отвлечения им не пришлось с напряжением вспоминать, какие вещества реагируют в данном случае и что следует ожидать. Опыт должен настолько прочно войти в сознание, чтобы учащиеся в любое время могли обращаться к

нему, уделяя, однако, основное свое внимание тому вопросу, который обсуждается в классе.

При правильной постановке длительные опыты воспитывают у учащихся умение держать в поле своего зрения одновременно несколько объектов, что бесспорно важно в дальнейшем обучении и в жизни. В высшем учебном заведении уже на первых лекциях требуется умение распределять внимание между слушанием лекции и ее записью, между усвоением содержания лекции, ее записью и наблюдением демонстрируемых опытов.

3. Многие опыты органической химии значительно проигрывают в связи с малой наглядностью процессов и получаемых веществ. В самом деле, при бромировании бензола учащимся издали не видно ни проявления реакции, ни образующегося бромбензола; при гидролизе сахарозы, крахмала, клетчатки не видно ни реакции, ни новых веществ (наличие которых удастся определить лишь позднее косвенным путем); при получении эфира из бесцветной смеси веществ отгоняется такая же бесцветная жидкость; при демонстрации получения сложных эфиров в реагирующей смеси не происходит никаких видимых для учащихся изменений и т.д.

При неправильной постановке подобных опытов у учащихся могут не только не создаться нужные представления, но легко могут образоваться превратные представления.

Поэтому при наблюдении расслоения жидкостей можно подкрашивать одну из них так, чтобы линия раздела ясно обозначалась. Точно так же можно окрашивать воду при собирании газов над водой и в опытах, идущих с изменением объемов газов. Окрашивание жидкостей допустимо, однако, лишь в том случае, если учитель обеспечит четкое понимание учащимися искусственности этого приема.

При перегонке жидкостей падение капель в приемник можно сделать более заметным с помощью подсвета, белого или черного экрана и т.п.; следует резко подчеркивать, какими свойствами различаются внешне подобные исходные и получающиеся вещества, и сразу же демонстрировать это различие.

Там, где о ходе реакции можно судить по образованию побочных продуктов, следует сделать последние ясно видимыми учащимся (поглощение бромистого водорода щелочным раствором фенолфталеина при получении бромбензола и т.п.).

4. Особо следует отметить, что для реакций в органической химии решающее значение имеют условия их протекания. В неорганической химии эти условия играют меньшую роль, так как мно

гие процессы идут уже при обычных условиях и протекают практически однозначно.

Наблюдение химических реакций без четкого уяснения условий их протекания отрицательно сказывается на качестве и прочности знаний.

Когда недостаточно выясняются условия реакции, у учащихся может создаться неверное представление, будто направление реакций ничем не обусловлено, совершенно произвольно и не подчиняется никаким закономерностям.

Так, например, вскоре после ознакомления с получением этилена из спирта учащиеся встречаются с получением этилового эфира из той же по существу смеси веществ (спирта и концентрированной серной кислоты). Им совершенно непонятно, почему здесь получается эфир, а не этилен. Чтобы разъяснить это и, таким образом, не допустить недоверия к науке, приходится возвращаться к опыту с этиленом и теперь сообщать условия его получения. Если бы эти условия были подчеркнуты своевременно, с ними можно было бы сопоставить условия образования эфира и в этом сопоставлении прочней закрепить знание.

Поэтому, при демонстрации опытов следует обращать внимание на условия протекания реакции и затем требовать в опытах учащихся непременно указания этих условий.

Такой подход организует наблюдение учащихся в процессе экспериментирования, дает правильное направление изучению материала по книге и способствует закреплению в памяти конкретных представлений о явлениях. Это помогает, и проверить качество усвоения материала учащимися.

Постоянное подчеркивание условий опыта, показ на некоторых примерах отрицательных результатов несоблюдения условий опыта, признание неполноценным ответа, когда приводится уравнение реакций без описания самого явления, — все эти приемы помогают правильному изучению химии. Даже в выполнении упражнений и решении задач всякий раз, где это возможно и целесообразно, следует указывать те условия, при которых соответствующий процесс происходит.

5. Современная теория строения органических соединений позволяет глубже, чем это имело место при изучении неорганической химии, вскрывать сущность химических явлений. От наблюдений явлений ученик должен переходить к представлению о порядке соединения атомов в молекуле, о расположении их в пространстве, о взаимном влиянии атомов или групп атомов на свойства вещества в целом и о перегруппировке этих атомов при

реакции. При неправильном использовании эксперимента может оказаться, что, несмотря на полное, казалось бы, соблюдение принципа наглядности, учебный материал будет излагаться в значительной степени догматично, оторванно от эксперимента, и знания учащихся могут оказаться формальными. Такое положение может быть, например, в тех случаях, когда учитель стремится начинать изучение каждого вещества всегда строго по определенной схеме.

Изучается тема «Этилен». Учитель намерен описать физические свойства этилена, затем показать его реакции. В самом начале он заявляет учащимся: «Для того чтобы можно было наблюдать этилен и ознакомиться с его реакциями, получим его в лаборатории». Ставится опыт получения этилена из этилового спирта с помощью серной кислоты. Казалось бы, что в таком случае нужно было объяснить устройство прибора, указать, какие вещества взяты для реакции и т.д. Но по плану учителя получение этилена должно изучаться после изучения свойств, и он от этого плана здесь не отступает.

Учащиеся томительно ожидают, пока идет нагревание смеси. Что должно получиться в опыте, за чем следить, что наблюдать — учащиеся не знают. Лишь, после того как в пробирке над водой начал собираться газ, учитель сообщает учащимся, что собой представляет этилен по физическим свойствам. Таким образом, без пользы потеряна часть времени — учащиеся смотрели на непонятный прибор и ничего по существу не видели.

При таком плане изучения, конечно, целесообразней было бы заготовить этилен заранее в цилиндрах, чтобы на уроке сразу приступить к его демонстрации.

6. При изучении органической химии нет ни возможности, ни необходимости демонстрировать все явления, о которых идет речь на уроке. Это утверждение уже достаточно обосновано выше. Здесь важно рассмотреть, как подходить к отбору опытов, обязательных для демонстрирования, и как определять, о каких опытах учащиеся могут составить представление по схемам, рисункам, рассказам учителя и т.д.

Прежде всего следует считать, что учащиеся, безусловно, должны в натуре наблюдать все вещества, указанные в программе, их важнейшие химические реакции.

При этом нет необходимости воспроизводить многократно изучаемые реакции. Ознакомив учащихся с реакцией серебряного зеркала на одном представителе альдегидов, можно далее использовать эту реакцию для практического распознавания веществ (на-

пример, для определения альдегидной группы в глюкозе), и после этого уже нет нужды демонстрировать эту реакцию всякий раз, когда о ней заходит речь на уроке.

В каждом новом случае упоминание о ней вызывает у учащихся достаточно яркий образ явления.

Продemonстрировав взрыв метана и этилена с кислородом, нет особой нужды демонстрировать взрыв ацетилена. Достаточно будет сослаться на предыдущие опыты, указав при этом, что взрыв ацетилена происходит с еще большей силой.

Точно так же, показав окисление этилового и метилового спирта, нет необходимости подвергать окислению другие спирты, чтобы создать у учащихся нужное понятие.

Если показаны реакции уксусной кислоты, можно не повторять все реакции при изучении других кислот и т.д.

Однако в тех случаях, когда вещество является прямым объектом изучения (бутан и изобутан рассматривались ради понятия изомерии), нельзя ограничиться ссылкой на его физические свойства, не знакомя с самим веществом. Например, нельзя не показать бензол на том основании, что учащиеся представляют себе бесцветную жидкость, замерзающую при $+5^{\circ}\text{C}$, легко кипящую и т.д.

Для образования достаточно полного понятия о бензоле надо ознакомиться еще с его запахом, консистенцией, с его отношением к другим веществам и т.д.

Было бы абсурдом не показать учащимся реакцию серебряного зеркала на том основании, что они имеют представление о зеркале вообще.

Нельзя, например, не показать получение и собирание метана или этилена над водой на том основании, что прежде учащиеся наблюдали получение кислорода, собирали оксиды азота и т.п. Объектом изучения здесь является не собирание газа, а способ получения вещества, его свойства, под этим углом зрения и демонстрируется соответствующий опыт.

В отдельных случаях приходится ограничиваться словесным описанием опыта без демонстрации его, хотя учащиеся не имеют еще необходимой базы для правильного представления процесса.

Это бывает необходимо в тех случаях, когда новое изучаемое явление не может быть воспроизведено в школе (например, когда процесс требует применения высокого давления или когда изменение условий для целей школьного преподавания исказило бы картину изучаемого производственного процесса).

Из сказанного следует, что методика демонстрации опытов требует тщательного продумывания к каждому уроку. Любой опыт должен быть так вплетен в канву логической структуры урока, чтобы

каждый учащийся мог в максимальной степени понять смысл и уяснить значение опыта. В таком случае в более полной мере будут использованы все возможности эксперимента для постановки правильного изучения веществ, явлений, теорий и законов данной науки.

В заключение здесь следует еще раз напомнить, что, поскольку основы демонстрационного эксперимента по органической химии являются общими с экспериментом неорганической химии и даже с экспериментом других родственных наук, на него в полной мере распространяются те общие требования, которые предъявляются ко всякому учебному эксперименту.

Укажем в виде перечисления хотя бы некоторые из этих требований.

Эксперимент должен быть «безотказен», т.е. получаться наверняка и давать при этом ожидаемый, а не неожиданный результат. Для этого каждый опыт проверяется до урока с теми реактивами, которые будут применяться в классе. Надежность реактивов здесь часто имеет большее значение, чем в химии неорганической.

Эксперимент должен быть выразительным, ярко представляющим то, что от него хотят получить. Для этого опыт должен быть поставлен в соответствующем масштабе, без загромождения прибора лишними деталями и без побочных явлений, отвлекающих внимание учащихся: опыт должен быть, как говорят, «обнаженным». Разумеется, что освобождение от излишних деталей должно быть целесообразным. Если надо, например, показать почти бесцветное пламя метана, то нельзя не пропустить газ хотя бы через одну промывалку со щелочью, прежде чем зажечь его у отводной трубки.

Эксперимент должен быть безопасным при постановке в классе. При наличии той или иной опасности (синтез ацетилена, получение нитроцеллюлозы) он должен выполняться только учителем и с соблюдением надлежащих мер предосторожности.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ШКОЛЬНЫХ ОПЫТОВ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГЛАВА I

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Из предельных углеводородов в школе подробно изучается метан как вещество, наиболее простое по составу и строению, наиболее доступное для практического ознакомления и имеющее большое народнохозяйственное значение в качестве химического сырья и топлива.

Опыты с первым, изучаемым в органической химии веществом, должны быть поставлены в достаточном количестве и с особой тщательностью в методическом отношении, так как они должны показать новые стороны эксперимента при изучении органической химии. Здесь опытным путем можно будет установить состав и молекулярную формулу вещества, что является первой ступенью в определении структурных формул органических соединений.

МЕТАН.

Порядок опытов с метаном может быть различным. В основном он будет определяться тем, начнет ли учитель тему с получения метана и затем поставит опыты по изучению свойств его, пользуясь получаемым на уроке веществом, или же использует заранее заготовленный метан, чтобы четко выдержать последовательность изучения вопросов — вначале рассмотреть физические свойства вещества, затем химические свойства, применение вещества и, наконец, получение его. В последнем случае опыт получения метана будет поставлен лишь в конце темы.

Первый способ изучения темы и, следовательно, построения эксперимента более сложен в методическом отношении, но более экономичен во времени. Второй способ потребует больше времени, но он методически более прост и к тому же ценен тем, что позволит в заключение повторить и закрепить знание основных опытов с веществом, когда оно будет получено на уроке.

При изучении метана нет особой необходимости в постановке лабораторных опытов. По существу они могли бы свестись здесь лишь к получению метана и сжиганию его. Но получение метана из ацетата натрия и горение его легко можно показать на демонстрационном столе.

Целесообразней будет после изучения всей темы «Углеводороды» поставить специальное практическое занятие. На этом занятии учащиеся воспроизведут опыт получения метана и смогут убедиться в том, что метан не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

Получение метана в лаборатории. Наиболее удобный лабораторный способ получения метана — взаимодействие ацетата натрия с натронной известью.

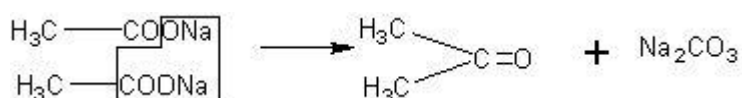
Взаимодействие солей карбоновых кислот со щелочью является общим способом получения углеводородов. Реакция в общем виде изображается уравнением:



если $\text{R} = \text{CH}_3$, то образуется метан.

Поскольку едкий натр является веществом гигроскопичным, а присутствие влаги мешает успешному прохождению реакции, то к нему добавляют оксид кальция. Смесь едкого натра с оксидом кальция и называется натронной известью.

Для успешного протекания реакции требуется довольно сильное нагревание, однако чрезмерный перегрев смеси ведет к побочным процессам и получению нежелательных продуктов, например ацетона:



Ацетат натрия до опыта должен быть обезвожен. Натронную известь перед приготовлением смеси также следует прокалить. Если нет готовой натронной извести, ее готовят следующим образом. В железной или фарфоровой чашке обливают хорошо прокаленную измельченную известь CaO вдвое меньшим количеством насыщенного водного раствора щелочи NaOH . Смесь выпаривают досуха, прокаливают и измельчают. Вещества хранят в эксикаторе.

Для демонстрации получения метана лучше всего воспользоваться небольшой колбой с отводной трубкой, а для практического занятия — пробиркой (рис. 1 и 2).

Собирают прибор, как указано на рис. 1 или 2. В промывную

склянку, для улавливания примесей, наливают раствор щелочи (рис. I). В реакционную колбу или пробирку помещают смесь ацетата натрия и натронной извести. Для этого тонкоизмельченные вещества тщательно смешивают в объемном отношении 1:3, т.е. со значительным избытком извести, чтобы заставить по возможности полностью прореагировать ацетат натрия.

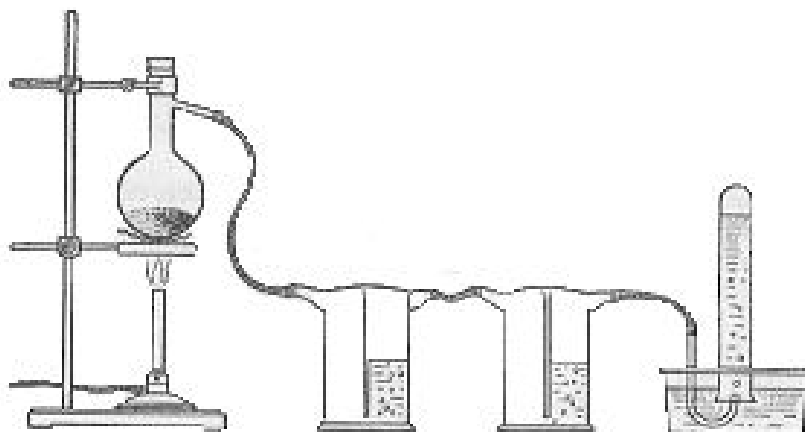
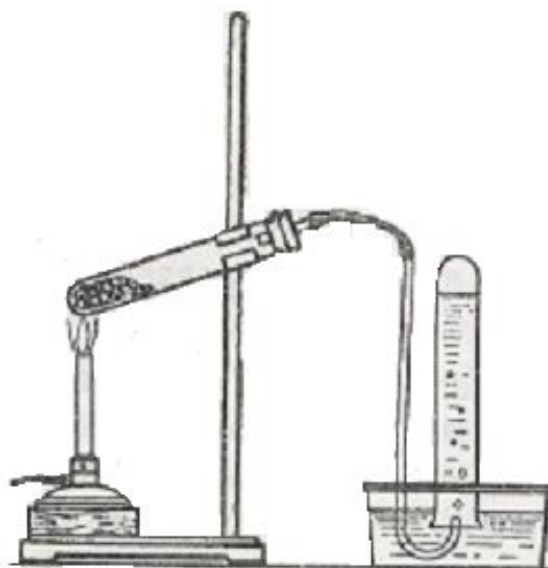


Рис. I. Получение метана в лаборатории (демонстрационный опыт)

Колбу нагревают с помощью горелки через асбестовую сетку, а пробирку на голом пламени. Собирают метан в пробирку по способу вытеснения воды. Для проверки чистоты полученного газа пробирку вынимают из воды и не переворачивая поджигают газ.

Так как процесс получения метана нецелесообразно прерывать, а все другие опыты невозможно успеть выполнить, пока идет реакция, то рекомендуется набрать газ для последующих опытов в несколько цилиндров (пробирок) или в газометр.

Наполненные цилиндры оставляют на время в ванне или же закрывают под водой стеклянной пластинкой (пробкой) и ставят на стол вверх дном.



Метан легче воздуха. Для ознакомления с физическими свойствами метана учитель демонстрирует цилиндр с собранным газом. Учащиеся наблюдают, что метан — газ бесцветный. Собираание метана по способу вытеснения воды дает основание предположить, что этот газ, по-видимому, нерастворим в воде. Учитель подтверждает это заключение.

На весах уравнивают две одинаковые колбы возможно большей емкости. Одна из колб подвешена вверх дном (рис. 3). В эту колбу пропускают некоторое время метан из прибора. Чашка весов поднимается вверх. Чтобы учащиеся не думали, будто изменение в весе происходит из-за давления струи газа на дно колбы, обращают внимание на то, что нарушение равновесия остается и после того, как прекращено пропускание метана.

После того как весы будут снова приведены в равновесие (для этого на некоторое время перевертывают вверх горловиной склянку с метаном), для сравнения и большей убедительности выводов пропускают метан в нормально стоящую на весах колбу. Равновесие весов не нарушается.

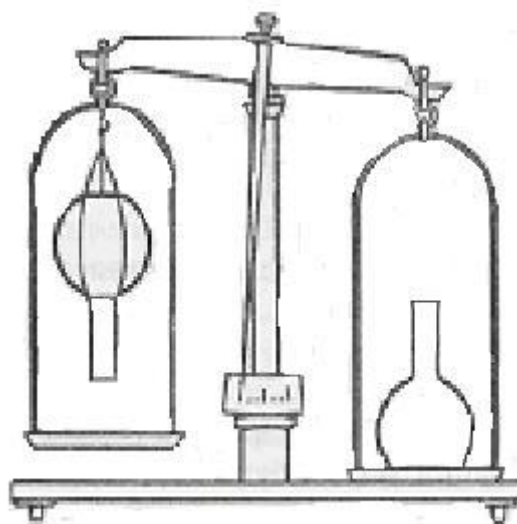


Рис. 3. Метан легче воздуха

Показав, что метан легче воздуха, учитель сообщает, сколько весит при нормальных условиях литр метана. Эти сведения будут нужны далее при выводе молекулярной формулы вещества.

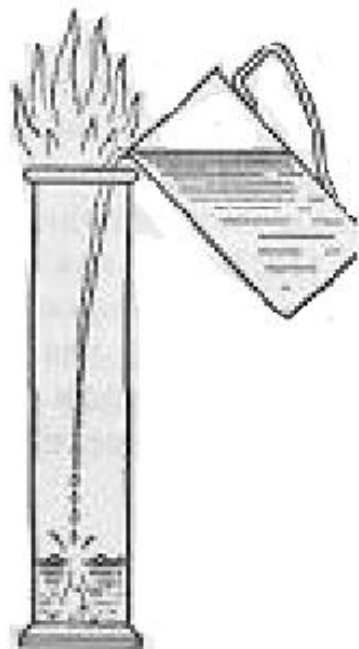
Горение метана. Вслед за рассмотрением физических свойств метана может быть поставлен вопрос о том, какова молекулярная формула метана. Учитель сообщает, что в целях выяснения этого вопроса нужно будет предварительно ознакомиться с одним из химических свойств метана — горением.

Горение метана может быть показано в двух вариантах.

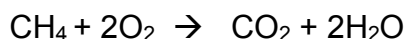
1. Стекланный цилиндр (емкостью, например, 250 мл), заполненный метаном, ставят на стол, снимают с него пластинку или открывают пробку и без промедления поджигают газ лучинкой. По мере сгорания метана пламя опускается внутрь цилиндра.

Чтобы пламя держалось все время над цилиндром и было хорошо заметно учащимся, в цилиндр с горящим метаном можно вливать постепенно воду, вытесняя тем самым газ наружу (рис. 4).

2. Поджигают метан непосредственно у отводной трубки прибора для получения газа или газометра (и в том и в другом случае обязательна проверка на чистоту!). Величину пламени регулируют интенсивностью нагрева в первом случае и высотой столба вытесняющей жидкости во втором случае. Если метан очищен от примесей, он горит почти бесцветным пламенем. Чтобы устранить некоторую светимость пламени (желтую окраску), обусловленную солями натрия, находящимися в стекле трубки, можно к концу трубки присоединить металлический наконечник.



Определение качественного состава метана. Горение метана выражается уравнением:



Если при горении суметь обнаружить углекислый газ и воду, то по продуктам реакции можно будет сделать заключение о качественном составе метана. Образование углекислого газа свидетельствует о наличии углерода в метане, образование воды — о наличии водорода.

Такое заключение о составе метана не является достаточно строгим, так как здесь не проверяется, не получают ли при этом еще другие продукты реакции и не находится ли кислород в составе метана. Однако опыт обычно с большим удовлетворением воспринимается учащимися, и выводы из него не вызывают сомнений. В случае вопросов со стороны учащихся может быть указано, что другие вещества не обнаружены в продуктах реакции и что точный количественный анализ подтверждает сделанный вывод о качественном составе.

Над пламенем горящего метана (у отводной трубки прибора, газометра или газовой горелки) держат повернутый вверх дном чистый и сухой химический стакан (рис. 5). Стенки стакана становятся влажными. Даже далеко сидящие учащиеся видят, что стакан «запотел».

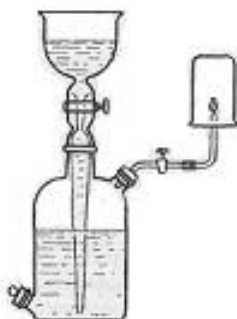
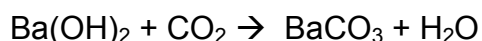


Рис. 5. Исследование продуктов горения метана

После этого споласкивают стакан известковой водой (лучше баритовой) и снова помещают над пламенем. На стенках стакана появляются белые пятна и полосы образующегося нерастворимого карбоната бария:



После этого опыта можно перейти к выводу молекулярной формулы метана.

Один литр метана при нормальных условиях весит 0,174 г. Отсюда молекулярный вес метана $M = 22,4 \cdot 0,174 = 16$.

Так как метан состоит из углерода и водорода, а атомный вес углерода равен 12, то, очевидно, в молекуле метана может содержаться только один углеродный атом. В таком случае в молекуле должны содержаться еще 4 атома водорода ($16 - 12 = 4$), что вполне согласуется с валентностью этих элементов.

Взрыв смеси метана с кислородом. В числе химических свойств, которые изучаются после обсуждения вопроса о молекулярной формуле метана, прежде всего отмечают известное уже свойство — горение метана. Сведения о реакции горения учитель дополняет сообщением о свойстве метана давать взрывчатые смеси с кислородом и с воздухом. Соотношение объемов газов для полного сгорания метана при взрыве учащиеся находят из приведенного выше уравнения (1 : 2 в случае взрыва с кислородом и 1 : 10 при взрыве с воздухом). Когда одно из веществ имеется в избытке против стехиометрических отношений (другое, следовательно, содержится в недостатке), образуется более слабый, взрыв, а при сильном расхождении взрыв и вовсе не образуется.

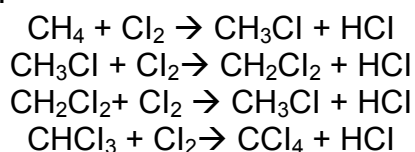
Толстостенный стеклянный сосуд или банку емкостью 200—250 мл градуируют в отношении 1 : 2 (делят на три равные по объему части). Для этого наполняют банку водой и определяют емкость ее, вылив воду в мерный цилиндр. Затем наливают в банку воду частями по 1/3 объема и каждый раз делают на стенке снаружи метку восковым карандашом или маркером.

По способу вытеснения воды наполняют банку на 2/3 объема кислородом и на 1/3 метаном. Банку закрывают под водой пробкой и, вынув из воды, несколько раз переворачивают для лучшего смешения газов. Этой цели хорошо помогает остающееся в банке очень небольшое количество воды.

Банку обертывают полотенцем на случай, если бы стекло оказалось непрочным и не выдержало взрыва. Отойдя в сторону от приборов, находящихся на столе, открывают пробку и, держа банку несколько наклонно вниз, поджигают смесь лучинкой. Происходит взрыв. Смесь нельзя поджигать спиртовкой, так как взрывной волной ее может опрокинуть.

Для взрыва метана с воздухом соответствующий сосуд градуируется на 11 частей (1 часть метана, 10 частей воздуха). Чтобы показать взрывоопасность природного газа и, следовательно, необходимость внимательного обращения с ним в лаборатории, на производстве и в быту, целесообразно для демонстрации этого опыта воспользоваться вместо метана природным газом.

Замещение в метане водорода хлором. Хлор, будучи смешан с метаном, на рассеянном свете постепенно атом за атомом замещает в метане водород, образуя хлорметан, затем дихлорметан, хлороформ и, наконец, четыреххлористый углерод:



В результате реакции образуется смесь продуктов.

Реакция идет длительное время, поэтому для демонстрации ее удобно воспользоваться двухчасовым занятием. Опыт ставят в начале первого урока и привлекают к нему внимание учащихся на втором уроке в связи с повторением и обобщением материала занятия. Можно опыт оставить до следующего дня занятий.

Опыт проводится в двух цилиндрах. Первый цилиндр с пришлифованными краями заполняют метаном по способу вытеснения воздуха. Второй такой же цилиндр заполняют хлором. Затем соединяют цилиндры отверстиями и перемешивают газы, переворачивая их вместе несколько раз. Цилиндры закрывают плотно пробками и один из них оставляют для наблюдения. В нем замечают ослабление окраски хлора вследствие реакции, а иногда и образование жидких веществ в виде маслянистых капель на стенках цилиндра. При открывании цилиндра появляется легкий туман, что подтверждает факт образования хлористого водорода в результате данной реакции.

Второй цилиндр со смесью метана и хлора опускают отверстием вниз в ванну с насыщенным раствором поваренной соли¹. (Прибор не оставлять на прямом солнечном свете!) О течении реакции судят по уменьшению объема газовой смеси (уровень жидкости в цилиндре постепенно повышается), по ослаблению окраски хлора и по образованию маслянистых капелек на стенках цилиндра.

Чтобы маслянистые капли были отчетливо видны, цилиндр для смеси газов должен быть предварительно хорошо промыт и высушен.

Так как учащиеся иногда утверждают, что уровень жидкости повышается вследствие частичного растворения в воде метана и хлора, можно одновременно с цилиндром, содержащим смесь газов, погрузить в раствор поваренной соли цилиндр с метаном и цилиндр с хлором (рис. 6). Учащиеся в таком случае увидят, что уровень раствора в этих цилиндрах, в отличие от цилиндра со смесью газов, почти не повышается. Следовательно, метан и хлор в первом цилиндре тратятся на химическую реакцию между ними; образующийся при этой реакции газообразный продукт — хлористый водород — значительно лучше растворяется в воде, чем исходные газы.

Опыт можно также поставить, воспользовавшись вместо цилиндров демонстрационными пробирками.

Второй вариант демонстрационного эксперимента иллюстрирующего замещение атомов водорода на хлор в метане может быть осуществлен следующим образом.

Колбу емкостью около 1 л заполняют по способу вытеснения воды смесью метана и хлора (рис. 7). Для этого в нее пропускают вначале метан, затем примерно тройной объем хлора, пока вода полностью не будет вытеснена в стакан. После этого закрывают зажимы а и б и оставляют колбу стоять до тех пор, пока окраска хлора не исчезнет. Тогда открывают зажим б и наблюдают, как вода из стакана устремляется в колбу вследствие образовавшегося в ней разрежения. Если к этой воде предварительно добавить индикатор, то можно заметить изменение окраски под действием образовавшегося хлористого водорода.

Другие способы получения метана. При рассмотрении специального вопроса о способах получения метана в памяти учащихся восстанавливают сначала опыт получения его из ацетата натрия и натронной извести. Затем внимание учащихся обращают на образо-

¹ В растворе поваренной соли метан и хлор растворяются в меньшей степени, чем в чистой воде.

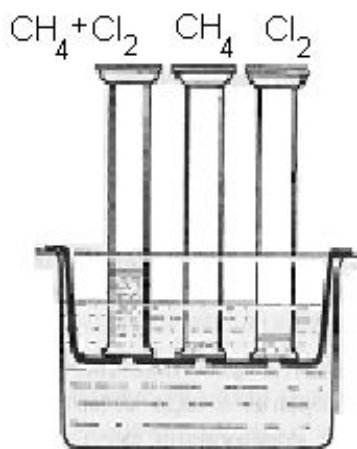


Рис. 6. Взаимодействие метана с хлором на рассеянном свету

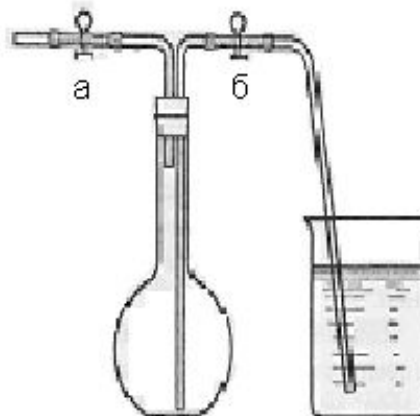
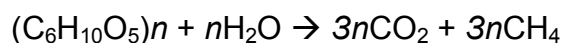


Рис. 7. Взаимодействие метана с хлором (второй вариант опыта)

вание метана в природе при разложении растительных и животных остатков (почему метан и сопутствует обычно нефти, каменному углю и даже торфу).

Образование метана при разложении клетчатки без доступа воздуха может быть выражено уравнением (уравнение дается не для учащихся):



В связи с обсуждением этого вопроса в порядке внеклассной работы может быть поставлено собирание метана на болоте и получение метана при разложении растений. Результаты работы могут быть продемонстрированы на уроке.

1. Для собирания метана выбирается неглубокий, сильно заболоченный водоем. Толстостенную склянку или бутылку погружают в воду, чтобы она заполнилась водой, затем поворачивают ее вверх дном, вставляют воронку (рис. 8) и собирают метан, разрыхляя дно с помощью палки.

Когда в склянке соберется газ, ее закрывают под водой резиновой пробкой и после этого вынимают из воды. Склянка должна быть закрыта так, чтобы в нее не проник воздух, иначе при последующих опытах может произойти взрыв. Для вытеснения газа из склянки обычную проб-

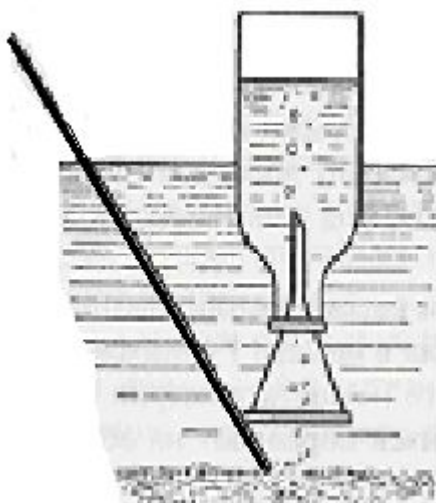


Рис. 8. Собирание метана на болоте.

ку заменяют на пробку с двумя отверстиями, в которые вставлены стеклянные трубки. (Склянку при этом необходимо держать повернутой вверх дном!) После этого в склянку вливают воду через трубку, доходящую до дна. Вытесняемый газ собирают в пробирку над водой и проверяют на отсутствие воздуха, после чего с ним можно делать те или иные опыты.

2. В стакан большой емкости (диаметром 10-15 см) помещают болотный ил с возможно большим содержанием листочков и залипают его водой (рис. 9). Ил закрывают воронкой большого диаметра и засасывают в нее воду до самого зажима, после чего зажим закрывают. Прибор ставят в теплое место на несколько дней. К моменту демонстрации часть воронки оказывается заполненной газом. Если ил пошевелить палкой, то ясно видно выделение из него пузырьков газа. Метан может быть подожжен у конца оттянутой трубки, если открыть зажим и воронку погрузить глубже в воду.

Опыты с природным газом. Для изучения свойств метана можно воспользоваться природным газом, если подводка его имеется в школьном химическом кабинете. Метан, как известно, составляет основную часть этого газа.

Наличие небольшого количества примесей (CO_2 , N_2 и др.) не мешает проведению опытов. Если перед поступлением в газовую сеть природный газ смешивается с другими видами газообразного топлива (например, с коксовым газом), то его следует предварительно освободить от примеси непредельных углеводородов, пропустив через склянку с раствором перманганата калия.

Природный газ для опытов можно собрать в газометр или же непосредственно использовать его из газовой проводки, пропустив предварительно через промывалку.

Пользуясь природным газом, можно, применяя приемы, описанные выше, показать, что метан легче воздуха, нерастворим в воде, не окисляется обычными окислителями (KMnO_4), горит и образует взрывчатые смеси с кислородом и воздухом. Аналогично идут также опыты хлорирования метана.

Можно показать полное и неполное горение природного газа. Если поджигать газ, выходящий из тонкой стеклянной трубочки, то пламя оказывается почти невидимым, так как окружающего

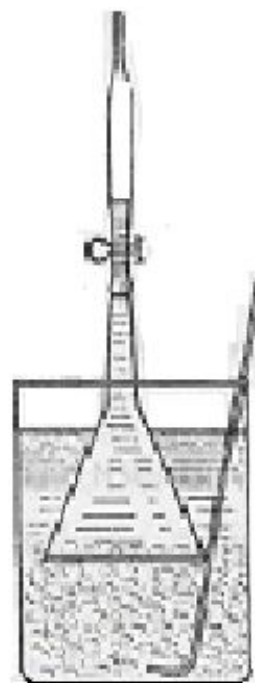


Рис. 9. Получение метана в лаборатории биологическим способом

струю газа воздуха хватает для полного сгорания. Если же для опыта воспользоваться широкой трубкой, газ не сможет хорошо смешиваться с воздухом, кислорода не хватит для полного сгорания газа и будет заметно образование копоти — выделение свободного углерода в результате термического распада несгорающей части метана. Осадок сажи можно получить, если в пламя внести стеклянную пластинку или какой-либо фарфоровый предмет.

На основании этого опыта могут быть обсуждены промышленный способ получения сажи и условия рационального сжигания газообразного топлива.

ГОМОЛОГИ МЕТАНА

Опыты с пропаном. Из газообразных предельных углеводородов наиболее доступным объектом изучения в школе становится пропан.

Пропан в баллоне находится в жидком состоянии под давлением 16 ат. При снижении давления с помощью редуктора, установленного на баллоне, пропан переходит в газообразное состояние и может быть использован для опытов. При пользовании баллоном в целях безопасности следует строго руководствоваться указаниями прилагаемой инструкции.

Для удобства работы можно предварительно заполнить пропаном газометр. Заполнение производится обычным способом с соблюдением всех правил предосторожности. Особенно нужно следить, чтобы в газометр с пропаном не проник воздух. С этой целью, в частности, воздух из трубки, по которой пропан будет поступать в газометр, должен быть сначала вытеснен в атмосферу.

1. Пропан тяжелее воздуха. Опыты ставят аналогично тому, как они проводились с метаном (с. 29).

Уравновешивают на весах две колбы одинакового объема (в отличие от прежнего опыта обе колбы стоят на чашках весов в обычном положении). В одну из колб пропускают из газометра пропан. Колба с пропаном оказывается тяжелее, чем колба с воздухом. Учащиеся без труда делают вывод об относительной плотности пропана по воздуху.

2. Подтверждение качественного состава пропана. Поскольку учащиеся (на примере метана) ознакомились со способом установления качественного состава газообразного углеводорода, целесообразно повторить данный опыт и убедиться в наличии углерода и водорода в пропане. Внимание! Если сжигание пропана будет проводиться из отводной трубки газометра, то газ предварительно должен быть проверен на чистоту!

3. Пропан — высококалорийное топливо. При характеристике свойств и применения пропана очень важно обратить внимание учащихся на высокую теплоту его сгорания. Так если для метана, являющегося основой природного газа, эта величина равна 890 кДж/моль, то для пропана теплота сгорания более 2200 кДж/моль, а у бутана даже 2800 кДж/моль.

Учащимся не сразу бывает понятно, почему резко возрастает тепловой эффект реакции горения гомологов метана. Иногда они говорят, что поскольку бытовой газ «жидкий», то в единице объема сгорает большее число молекул и, следовательно, больше образуется теплоты. В таком случае надо обратить внимание, что пропан (бутан) горит после испарения, т.е. в газообразном состоянии, поэтому, согласно закону Авогадро, следует считать, что в равных объемах метана и пропана содержится равное число молекул.

В таком случае различие в тепловом эффекте объясняется, очевидно, составом молекул. В самом деле, при сгорании молекулы метана вступают в реакцию с кислородом один атом углерода и четыре атома водорода, при сгорании же молекулы пропана C_3H_8 окисляется три атома углерода и восемь атомов водорода. Очевидно, что вторая реакция идет со значительно большим положительным тепловым эффектом. Понятно, что при сгорании равного объема бутана C_4H_{10} образуется еще больше теплоты.

Поджигают пропан у отводной трубки газометра (проба на чистоту!). Обращают внимание прежде всего на то, что даже у трубки с малым диаметром он горит коптящим пламенем. Объясняют это явление большим, чем у метана, содержанием атомов углерода в молекуле вещества.

4. Отношение пропана к окислителям. Если при изучении метана исследовалось отношение его к таким окислителям, как перманганат калия, следует спросить учащихся: как можно проверить, окисляется ли этим веществом пропан. Учащиеся сами выполняют опыты — пропускают пропан через раствор перманганата калия, приливают раствор окислителя в цилиндр с пропаном и взбалтывают содержимое цилиндра. По отсутствию изменений в окраске раствора судят о принадлежности пропана к предельным углеводородам.

5. Реакция замещения водорода хлором. Опыт хлорирования пропана можно поставить проще, чем аналогичный опыт с метаном. Здесь достаточно приготовить в стеклянном цилиндре смесь пропана с хлором и наблюдать, какие изменения в ней произойдут через несколько часов или суток (смесь не выставлять на прямой солнечный свет!).

Смесь газов готовят одним из способов, описанных выше (с. 32). Можно поступить и по-другому. Сперва заполняют цилиндр пропаном по способу вытеснения воздуха, затем пропускают в цилиндр хлор, опустив подводящую газ трубку до дна сосуда. Когда хлором будет вытеснена половина пропана (о чем можно судить по уровню зеленой окраски в цилиндре), пропускание хлора прекращают, закрывают цилиндр пробкой и тщательно перемешивают газы.

Доказательство качественного состава высших углеводов. Опыты с высшими углеводородами в школе обычно не ставятся. Между тем важно было бы показать учащимся, что твердые углеводороды, как и газообразные, имеют тот же качественный состав. Способ определения качественного состава твердых углеводов имеет много общего с определением наличия углерода и водорода во многих других органических веществах.

В пробирке с отводной трубкой нагревают смесь мелко измельченного парафина (парафиновой свечи) или вазелинового масла с порошком оксида меди. Выделяющийся при реакции газ пропускают в известковую воду. Наблюдают помутнение известковой воды, образование капелек влаги на стенках пробирки и появление небольшого налета красной меди. Образование углекислого газа и воды при реакции свидетельствует о наличии углерода и водорода в парафине. Кислород для окисления этих элементов доставляется оксидом меди, в результате чего выделяется чистая медь.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При ознакомлении учащихся с галогенопроизводными углеводов следует показать малую подвижность атомов галогена, соединенных с углеводородным радикалом, и в связи с этим особенности открытия галогенов в органических веществах.

Взаимодействие галогенопроизводных с нитратом серебра. Учащиеся знают, что при действии раствора нитрата серебра на растворы галогеноводородных кислот и их солей моментально образуется осадок галогенида серебра. Связь атомов галогена с углеводородными радикалами является ковалентной, поэтому подобная реакция здесь если и происходит, то значительно медленнее.

Чтобы раствор нитрата серебра мог хорошо смешиваться с органическими веществами, в опытах пользуются спиртовым, а не водным раствором его. Чтобы галогенопроизводные углеводов не содержали примеси галогеноводородных кислот (это может исказить результаты опыта), их предварительно очищают. Для этого вещество взбалтывают в делительной воронке с водным раствором

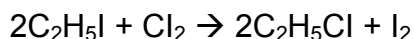
соды, отделяют нижний слой и еще раз промывают его таким же способом водой.

Необходимые для опытов органические вещества, при отсутствии их в лаборатории, могут быть синтезированы учащимися в химическом кружке.

- В пробирку к спиртовому раствору бромэтана C_2H_5Br приливают спиртовой раствор нитрата серебра (слабой концентрации). Осадок не образуется. Приливают спиртовой раствор нитрата серебра к раствору бромида натрия или бромида калия — моментально образуется желтоватый творожистый осадок $AgBr$. Через некоторое время бромид серебра начинает появляться и в пробирке с бромэтаном (черный фон!). Реакцию можно ускорить нагреванием.

- В четыре пробирки со спиртовыми растворами хлороформа $CHCl_3$, бромэтана C_2H_5Br , иодэтана C_2H_5I и хлорида натрия $NaCl$ приливают спиртовой раствор нитрата серебра. В последней пробирке тотчас образуется осадок, вслед за тем осадок появляется в пробирке с иодэтаном, через некоторое время осадок начинает появляться в пробирке с бромэтаном, в пробирке с хлороформом осадок не образуется.

Вытеснение галогенами друг друга из соединений. В цилиндр с хлором наливают немного иодэтана и быстро закрывают цилиндр пробкой. Наблюдают появление фиолетовых паров иода:



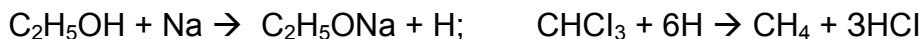
Термическое разложение йодоформа. Сравнительно слабой связью атомов иода с углеродом объясняется дезинфицирующее действие йодоформа CHI_3 . Отщепляющиеся атомы иода в силу своих окислительных свойств разрушают болезнетворные бактерии. Разложение йодоформа можно ускорить нагреванием.

На шпателе или листочке бумаги нагревают высоко над пламенем небольшое количество йодоформа. На белом фоне наблюдают образование паров иода.

Открытие галогенов в органических веществах Из предыдущих опытов следует, что нитрат серебра не может непосредственно применяться для открытия галогенов в органических веществах. Для этой цели здесь существуют следующие способы:

1. Органическое вещество растворяют в спирте и на спирт действуют натрием. Образующийся при реакции спирта с натрием водород вытесняет галоген из органического вещества подобно тому, как галоген замещает водород в молекуле углеводорода.

На примере хлороформа эти реакции можно представить в следующем виде:



Образующийся хлористый водород уже нетрудно открыть с помощью нитрата серебра.

В пробирку наливают 3-4 мл этилового спирта, прибавляют 0,5 мл хлороформа и бросают 2—3 маленьких кусочка свежеччищенного натрия. Большая часть водорода при этом выделяется в виде газа, его можно поджечь после того, как из пробирки будет вытеснен воздух. Когда весь натрий прореагирует, раствор подкисляют азотной кислотой и прибавляют раствор нитрата серебра. Сразу образуется характерный осадок хлорида серебра.

2. Если в веществе содержится галоген, то можно получить его соединение с медью; образующаяся соль летуча и окрашивает пламя в характерный зеленый цвет (проба Бейльштейна).

Медную проволоку скручивают на конце в спираль и прокалывают по возможности в бесцветном пламени до тех пор, пока пламя от спирали не будет окрашиваться. После этого спираль вносят в испытуемое вещество, например в хлороформ, и затем снова помещают в пламя. Появляющееся зеленое окрашивание свидетельствует о наличии галогидных солей меди и, следовательно, о наличии того или иного галогена в испытуемом веществе

ГЛАВА II

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

При изучении непредельных углеводородов эксперимент ставится преимущественно лишь с двумя веществами — этиленом и ацетиленом.

Многие опыты с этими веществами напоминают работы, выполненные с метаном (горение, взрыв и др.); такие опыты здесь не составляют уже основного содержания эксперимента. Наибольшее значение в этой теме приобретает эксперимент, развивающий представление учащихся о строении вещества, способствующий углублению их понятия о теории строения органических соединений. Сюда относятся опыты, устанавливающие связь строения молекул со свойствами вещества, т.е. иллюстрирующие специфические свойства непредельных соединений.

ЭТИЛЕН

Опыты с этиленом даются здесь в иной последовательности, чем опыты с метаном. Учитель может поставить их, пользуясь заранее

собранным этиленом, и лишь затем показать получение этого вещества на уроке. Если, однако, изучение этилена учитель начинает с получения его, то он без труда сможет изменить предлагаемый ниже порядок опытов.

Горение этилена. Горение этилена и другие опыты с ним могут быть поставлены в нескольких вариантах. Так, например, при изучении нового материала сжигание этилена, а также реакции его с бромом и с раствором перманганата калия можно провести в цилиндрах; при опросе же учащихся и повторении эти опыты можно провести путем поджигания газа у отводной трубки газометра и пропускания газа через соответствующие растворы.

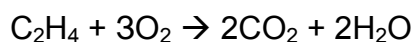
1. Открывают стоящий на столе цилиндр с этиленом и поджигают газ. Газ горит светящим пламенем. По мере сгорания газа пламя уходит в цилиндр и становится малозаметным для учащихся. Чтобы получить большой факел пламени, как и в аналогичном опыте с метаном (рис. 4), в цилиндр вливают воду с целью вытеснения из него этилена. На воздухе горение этилена происходит более интенсивно.

Для доказательства наличия углерода в составе этилена можно держать над пламенем опрокинутый стакан, сполоснутый баритовой или известковой водой. Очевидно, доказательство наличия водорода по образованию воды при горении в данном случае было бы неубедительным, так как учащиеся могут прийти к выводу о том, что появление влаги на стенках стакана обусловливается испарением воды, вливаемой в цилиндр.

2. Если демонстрация опытов начинается с получения этилена, то газ поджигают у отводной трубки прибора (после проверки на полноту вытеснения воздуха). Чтобы газ горел ровным пламенем, в сгибе отводной трубки при вынимании ее из ванны не должна оставаться вода. Если газ был пропущен через осушитель (концентрированную серную кислоту), то в этом опыте легко доказать наличие водорода в составе этилена. Для этого держат над пламенем перевернутый сухой стакан: он покрывается каплями влаги.

При демонстрации горения этилена следует разъяснить учащимся, почему этилен, в отличие от метана, горит светящим пламенем.

Взрыв смеси этилена с кислородом. После демонстрации горения этилена учащиеся иногда спрашивают, образует ли этилен взрывчатую смесь с кислородом и воздухом подобно метану. Для взрыва этилена согласно уравнению реакции берут другие объемные соотношения газов, нежели при взрыве метана. При взрыве с кислородом теоретическое соотношение должно быть 1 ; 3, при взрыве с воздухом — 1:15.



Производят взрыв в склянке так же, как с метаном. Склянка, разделенная метками по одной стороне (для опыта с метаном) на 3 части, с другой стороны должна быть разделена для данного опыта на 4 части. В склянку по способу вытеснения воды набирают вначале кислород, затем этилен. В опыте соблюдают те же предосторожности, что и при взрыве метана! Взрыв получается более сильный, чем у метана.

Опыты горения этилена показали, что в состав его входят водород и углерод. Вес 1 л газа при нормальных условиях равен 1,25 г. Молекулярный вес этилена, следовательно, $22,4 \cdot 1,25 = 28$.

Уже простые соображения показывают, что в молекуле газа должно содержаться 2 атома углерода ($12 \cdot 2 = 24$) и, следовательно, 4 атома водорода ($28 - 24 = 4$).

Реакция этилена с бромом. Ознакомлению учащихся с этой реакцией должно быть уделено особое внимание, так как она наиболее типична для непредельных углеводородов и вместе с тем сравнительно легко осуществима в школьных условиях. Выполнение опыта облегчается тем, что реакция идет как с чистым бромом, так и с бромной водой.

Опыт может ставиться с различными целями: в связи с обоснованием структурной формулы этилена; для показа химических свойств вещества; для открытия непредельного соединения; для получения дибромэтана.

1. После того как установлена молекулярная формула этилена, может быть поставлен опыт, на базе которого можно сделать заключение о структурной формуле этого вещества. Учащимся сообщается, что опыт будет заключаться в исследовании реакции этилена с бромом, которая является для изучаемого вещества наиболее характерной.

Собирают прибор, как показано на рис. 10. Колбу (из прочного стекла) предварительно заполняют этиленом по способу вытеснения воды и сначала закрывают ее в ванне обычной пробкой, а затем быстро заменяют эту пробку на пробку с двумя отверстиями для канальной воронки и отводной трубки. В стакан наливают воду с таким расчетом, чтобы объем ее был не меньше емкости колбы.

В колбу с этиленом постепенно при охлаждении (водяная баня) прикалывают бром и встряхивают ее содержи-

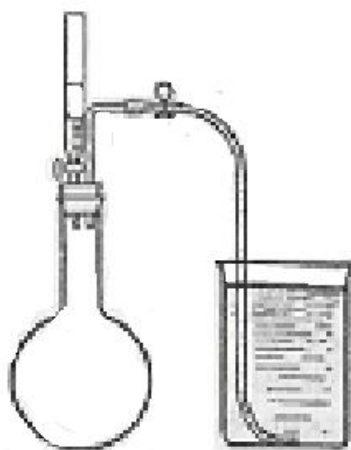
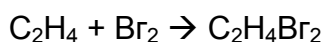


Рис. 10. Взаимодействие этилена с бромом

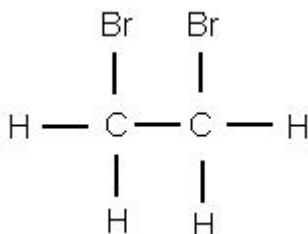
мое. Прибавление брома продолжают до тех пор, пока с ним не прореагирует весь этилен, т.е. пока новые капли брома не будут оставаться без изменений. Наблюдают образование на стенках колбы маслянистых капель нового вещества. Отмечают по делениям объем вступившего в реакцию брома и вычисляют его весовое количество. Затем опускают трубку в сосуд с водой и, если колба достаточно охладилась, открывают зажим. Вода с силой устремляется в колбу и заполняет ее почти целиком.

Учитель сообщает, что, как показывает опыт, в результате этой реакции образуется одно вещество, которое учащиеся видят на стенках колбы, других веществ не найдено. Поэтому, когда этилен вступит в реакцию, в колбе образуется разреженное пространство, куда и устремляется вода под давлением атмосферного воздуха.

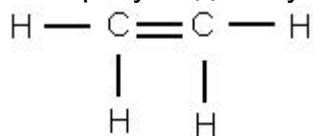
Каков же состав нового вещества, получившегося при соединении этилена с бромом? Учащиеся сравнивают количество прореагировавших этилена и брома (в молях) и находят, что на каждую молекулу этилена расходовалась молекула брома. В таком случае уравнение реакции должно быть написано в следующем виде:



Если полученное вещество, сообщает преподаватель, собрать и подвергнуть анализу, то формула его $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ подтверждается. Это вещество — дибромэтан, структурная формула которого



Чтобы представить себе строение этилена, надо, следовательно, убрать из молекулы два атома брома. Тогда освободившиеся от атомов брома валентности углерода смыкаются друг с другом и образуют двойную связь



Это и будет структурная формула этилена.

2. Если постановка предыдущего опыта затрудняет учителя, опыт может быть показан в упрощенном виде как иллюстрация химических свойств этилена.

В цилиндр с этиленом наливают бромной воды, закрывают его пробкой или стеклянной притертой пластинкой (не рукой!) и взбалтывают. Окраска брома очень быстро исчезает. Обращают внимание на звук врывающегося в цилиндр воздуха при открывании пробки, что говорит об израсходовании газа на реакцию.

Учитель сообщает, что полученное вещество изучено и оказалось известным учащимся (теоретически) галогенопроизводным этана — дибромэтаном. Составляют уравнение реакции в обычном и в структурном виде и делают заключение о структурной формуле этилена, как описано выше.

Чтобы сделать опыт хорошо видимым, следует пользоваться по возможности концентрированной бромной водой и цилиндрами большого диаметра, тогда изменение окраски воды будет разительным.

Учителя нередко задают вопрос: сколько бромной воды следует приливать в цилиндр с газом? Точного ответа здесь дать нельзя, так как цилиндры могут быть взяты разных объемов, и бромная вода обычно готовится неопределенной концентрации. Большой точности опыт, однако, и не требует. Если бромной воды будет взято меньше, чем полагается по стехиометрическому соотношению, она полностью обесцветится, а остаток этилена на результат наблюдения не повлияет. Если же бромной воды будет взято несколько больше, чем полагается, и бром вступит в реакцию не полностью, все же концентрация его снижается настолько, что вода кажется бесцветной или значительно обесцветившейся. Разумеется, до занятия надо проверить опыт, чтобы установить нужное количество бромной воды.

3. Реакция этилена с бромом может быть использована для проведения внешне эффектного опыта. Он основан на том, что при реакции этилена с бромом в замкнутом сосуде образуется разреженное пространство.

Толстостенный сосуд емкостью 0,5—1 л наполняют этиленом, в него осторожно помещают 1—2 ампулы с бромом в зависимости от объема склянки и величины ампул и закрывают пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с краном. Встряхивают склянку так, чтобы обломились концы ампул. Склянка заполняется парами брома, окраска которых, однако, постепенно исчезает, так как бром вступает в реакцию с этиленом. В сосуде образуется разреженное пространство. Конец стеклянной трубки опускают в чашку с подкрашенной водой и открывают кран (рис. 11). Вода с силой устремляется в склянку и бьет фонтаном.

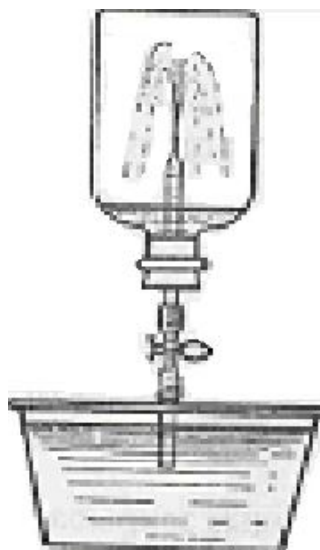


Рис. 11. Фонтан в склянке после реакции этилена с бромом

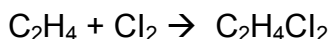
Окисление этилена раствором перманганата.

1. В подготовленный цилиндр с этиленом наливают несколько миллилитров раствора перманганата калия, закрывают цилиндр пробкой или стеклянной пластинкой и встряхивают. Если раствора прилито не слишком много, то происходит полное обесцвечивание, в противном случае раствор становится бурым.

2. В бокал, демонстрационную пробирку или цилиндр с раствором перманганата калия пропускают этилен из прибора, раствор обесцвечивается.

И в том и в другом опыте лучше брать слабый раствор перманганата калия — прозрачный, но не темный. Тогда при взаимодействии с этиленом происходит не побурение раствора, а почти полное обесцвечивание его, что лучше убеждает учащихся.

Реакция этилена с хлором (реакция присоединения). Взаимодействие этилена с хлором



идет, как известно, медленнее, чем с бромом. Это несколько усложняет постановку опытов в школьных условиях. Однако ознакомить учащихся с этой реакцией, хотя бы на внеклассных занятиях, следует, так как она имеет важное промышленное значение как способ получения распространенного растворителя — дихлорэтана и иллюстрирует различие в действии хлора и брома.

Цилиндр, содержащий равные объемы этилена и хлора, закрепляют в штативе опрокинутым в ванну с насыщенным раствором поваренной соли. Наблюдают поднятие уровня жидкости в цилиндре, ослабление, а затем и исчезновение окраски хлора. На стенках обнаруживают маслянистые капли дихлорэтана.

Чтобы учащиеся не сделали заключения, будто вода поднимается вследствие растворимости газов в ней, может быть поставлен контрольный опыт. В раствор поваренной соли опускают цилиндр с хлором и цилиндр с этиленом. Уровень жидкости в них почти не изменяется, и окраска хлора не исчезает. Причина замены воды раствором соли была объяснена выше (с. 33).

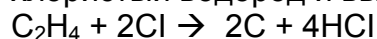
Наполнение цилиндра смесью газов может быть произведено двояко:

а) В цилиндр по способу вытеснения воды (раствора NaCl) пропускают вначале хлор до метки, разделяющей цилиндр пополам, затем пропускают этилен до полного вытеснения воды. Цилиндр закрывают под водой пробкой и, перевертывая его несколько раз, перемешивают газы.

б) В один цилиндр с притертыми краями собирают этилен, в другой такой же цилиндр — хлор. Цилиндры соединяют от-

верстиями и перемешивают газы. Когда газы примут одинаковую окраску, цилиндры разъединяют и закрывают пробками. Один цилиндр со смесью газов используют для описанного выше опыта, второй цилиндр — для демонстрации горения смеси этилена с хлором (с. 46). Хлор для опытов может быть получен окислением концентрированной соляной кислоты оксидом марганца MnO_2 , перманганатом калия $KMnO_4$ или бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$.

Горение этилена в хлоре. При поджигании этилен горит в хлоре, образуя хлористый водород и выделяя свободный углерод:

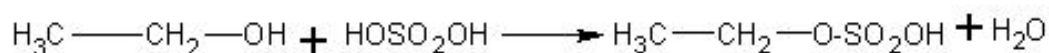


1. В цилиндр или стакан с хлором опускают изогнутую трубку с горящим этиленом (этилен в трубку может поступать из прибора или из газометра). Этилен продолжает гореть в хлоре, образуя много копоти. Опыт проводят под тягой.

Хлор может быть собран в цилиндр заранее или же получен непосредственно во время урока. Для этого в цилиндр насыпают измельченного перманганата калия столько, чтобы только покрылось дно, и добавляют 2—3 мл концентрированной соляной кислоты. Цилиндр постепенно заполняется хлором. Когда хлор начинает подходить к отверстию цилиндра, в него вводят очень медленно трубку с горящим этиленом, не погружая ее глубоко в цилиндр.

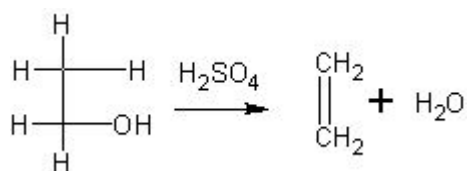
2. Поджигают смесь этилена с хлором, собранную в цилиндре. Образуется большое коптящее пламя. Основываясь на уравнении реакции, учащиеся должны сказать, в каких объемных отношениях должны быть смешаны газы, чтобы горение прошло полностью.

Получение этилена из этилового спирта в присутствии серной кислоты. Наиболее доступный и распространенный лабораторный способ получения этилена — нагревание смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой. Однако первоначально взаимодействие спирта с кислотой приводит к образованию сложного эфира, который затем при нагревании распадается на этилен и серную кислоту:



Таким образом, серная кислота выходит из реакции, т.е. выполняет роль катализатора.

Уравнение реакции получения этилена дается учащимся лишь в суммарном виде:



Чтобы увеличить выход этилена и тем самым обеспечить проведение всех опытов с ним при экономном расходовании спирта, необходимо учесть следующее.

Этилен, как было показано выше, образуется из кислого этилового эфира серной кислоты (этилсерной кислоты). Если в реакцию этерификации вступит не весь спирт, то при нагревании смеси он будет отгоняться вместе с этиленом, т.е. будет потерян для реакции. Реакция этерификации, как известно, обратима, и при эквимолекулярном соотношении спирта и серной кислоты, кроме эфира, в смеси будет содержаться известное количество спирта и кислоты. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования эфира и полнее использовать спирт, следует увеличить содержание серной кислоты. Опыт показывает, что при увеличении количества кислоты количество этерифицирующегося спирта в начале заметно возрастает, а после того как соотношение количеств кислоты и спирта достигнет примерно 3:1, оно возрастает уже незначительно. Поэтому практически наилучшие результаты получаются, если на 1 моль (46 г) спирта брать 3 моля ($3 \cdot 98 = 294$ г) серной кислоты или на 1 объем спирта брать примерно тройной объем концентрированной серной кислоты. В таком случае спирт будет этерифицирован в значительной своей части, потери его будут очень невелики и выход этилена возрастет.

По мере разложения эфира концентрация кислоты будет увеличиваться, и условия для более полного использования спирта будут улучшаться.

Чтобы реакция шла без обильного пенообразования и сильных толчков, к смеси добавляют битое стекло или фарфоровую крошку, обеспечивающие равномерное кипение.

Демонстрационный опыт проводят следующим образом. В колбу емкостью 300-500 мл наливают 20 мл этилового спирта и постепенно добавляют 60 мл концентрированной серной кислоты. Смесь взбалтывают и охлаждают в струе воды. Затем насыпают фарфоровую крошку, закрывают колбу плотно пробкой с отводной трубкой и присоединяют промывные склянки (лучше склянки Тищенко) с концентрированной серной кислотой и с 10-процентным раствором щелочи. К склянке со щелочью присоединяют стеклянную трубку, опущенную в ванночку с водой для собирания газа (рис. 12).

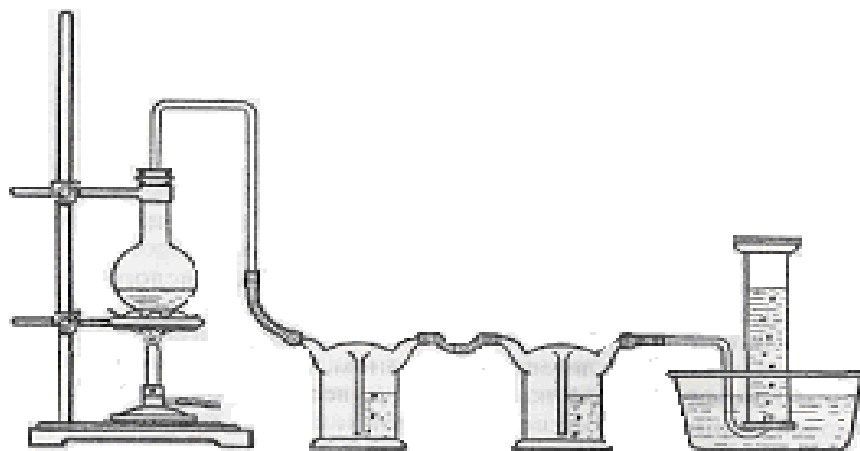


Рис. 12. Получение этилена при нагревании этилового спирта с серной кислотой

Колбу укрепляют в штативе на асбестированной сетке или на песочной бане и нагревают тем или иным способом, предварительно проверив прибор, как обычно, на герметичность. Вначале нагревание ведут довольно интенсивно, чтобы быстро перейти «порог» образования этилового эфира (140°C), затем, когда начнет выделяться этилен, нагревают медленно, поддерживая равномерный ток газа и по возможности не допуская вспенивания.

Когда проба газа в пробирке покажет, что воздух полностью вытеснен из прибора, этилен собирают в цилиндры и газометр, как было описано выше, или непосредственно используют для опытов: поджигают у отводной трубки, пропускают и бромную воду и т.п. Для прекращения реакции удаляют газоотводную трубку из ванны, отделяют промывные склянки от колбы и только после этого прекращают нагревание.

При получении больших количеств этилена (например, при наполнении газометра для опытов, проводимых в нескольких классах) следует взять больше исходной смеси веществ.

2. Для постановки в качестве лабораторного опыта эксперимент можно значительно упростить. В пробирку, закрепленную в штативе, наливают 1 мл этилового спирта и осторожно прилипают 3 мл концентрированной серной кислоты. Добавляют несколько фарфоровых крупинок и закрывают пробирку пробкой, в которую вставлен узкий конец хлоркальциевой трубки, содержащей патрон-

ную известь (для улавливания оксидов серы и углерода). Широкий конец хлоркальциевой трубки закрывают пробкой с газоотводной трубкой, на конец которой надет резиновый шланг. Содержимое пробирки осторожно нагревают. Выждав некоторое время, необходимое для вытеснения из пробирки воздуха, этилен собирают в другую пробирку по принципу вытеснения или пропускают в реакционный раствор брома или перманганата калия (рис. 13).

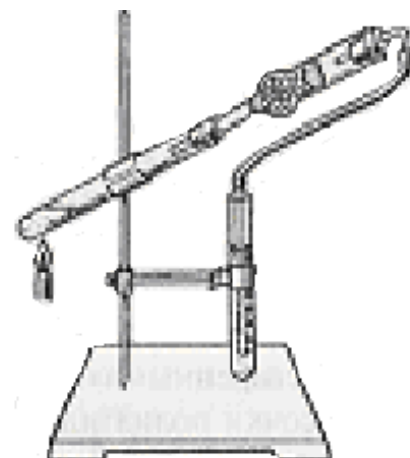
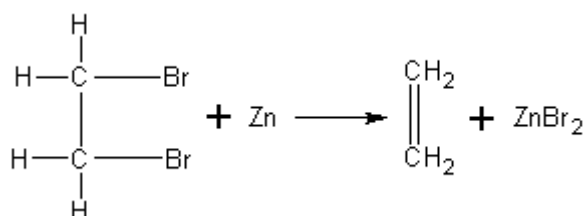


Рис. 13. Получение этилена

Получение этилена из дибромэтана.

Этой реакцией можно воспользоваться для подтверждения структурной формулы этилена. После того как из этилена получен дибромэтан $C_2H_4Br_2$, учитель может показать обратную реакцию — отщепление атомов брома, в результате чего снова образуется знакомый учащимся этилен.

Так как строение дибромэтана учащимся известно, то естественно предположить, что после удаления атомов брома за счет освободившихся валентностей атомов углерода образуется двойная связь, и, таким образом, углерод остается четырехвалентным.



В маленькую колбочку или пробирку с отводной трубкой наливают 2 мл дибромэтана (он может быть в значительных количествах получен учащимися в химическом кружке), прибавляют столько же спирта и несколько мелких кусочков цинка. Смесь нагревают до начала реакции. Далее нагревание происходит за счет теплоты, выделяющейся при реакции. Образующийся газ собирают по способу вытеснения воды и поджигают или пропускают в бромную воду.

Опыты с полиэтиленом. Практически наиболее важными свойствами полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ являются его термопластичность, высокая химическая стойкость, нерастворимость и отсутствие электропроводности.

а) Изделие из полиэтилена (пластинку, трубочку, пробку от бутылки и т.п.) нагревают над пламенем горелки. Замечают, что

материал быстро размягчается. Изменяют его форму и дают изделию остыть. Приданная ему форма при этом прочно закрепляется.

При несколько более сильном нагревании полиэтилен плавится. Будучи подожжен, он горит синеватым пламенем без копоти.

б) Накладывают одну полиэтиленовую пленку на край другой такой же пленки, покрывают их листом бумаги и проводят по бумаге над местом соединения пленок несильно нагретым паяльником или другим металлическим предметом. Пленки оказываются прочно «сваренными».

в) Кусочки полиэтилена помещают в пробирки с концентрированной серной кислотой, с концентрированной азотной кислотой, с раствором щелочи и раствором перманганата калия. Убеждаются, что ни в одной из пробирок химическая реакция не происходит.

г) Кусочки полиэтилена помещают в пробирки с ацетоном, дихлорэтаном и этиловым спиртом. За время урока ни в одной из жидкостей не происходит растворения полиэтилена.

д) К палочке, пластинке или пленке из полиэтилена прикасаются электродами от прибора для изучения электропроводности. Убеждаются, что полиэтилен не проводит электрического тока. Для сравнения показывают, что ток проходит через металлическое изделие и через раствор электролита.

Опыты с другими углеводородами, содержащими двойную связь.

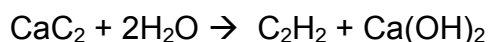
Чтобы у учащихся создать представление о том, что изученные реакции присущи не только этилену, но и всем углеводородам с двойной связью, можно продемонстрировать опыты с другими непредельными соединениями. Подобные опыты могут быть использованы для распознавания непредельных углеводородов среди других веществ.

Для этой цели сравнительно доступными могут быть скипидар и гексен. Скипидар не относится к углеводородам ряда этилена, но, как непредельное соединение, он обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. Гексен же является ярким представителем алкенов. В качестве углеводородов, не дающих реакции с бромной водой и перманганатом калия, могут быть взяты гексан и бензин.

АЦЕТИЛЕН

Опыты получения ацетилена и исследования его свойств демонстрируются одновременно. Заготавливать ацетилен для урока заранее и хранить его в газометре не следует ввиду опасности взрыва.

Получение ацетилена. Самый доступный способ получения ацетилена — взаимодействие карбида кальция с водой:



Колбу для реакции следует брать не слишком малого объема, так как при реакции происходит вспучивание образующейся густой жидкости и пену может погнать газом по отводной трубке. В случае применения слишком большой колбы пройдет много времени, пока из прибора не будет вытеснен весь воздух, и если ждать этого момента, то произойдет большая потеря ацетилена. Удобно воспользоваться колбой емкостью 250 мл. В случае применения колбы большей емкости опыты с ацетиленом можно начинать с реакций, не требующих вытеснения воздуха, что даст возможность провести их достаточно экономно.

При приливании воды к карбиду кальция реакция идет всегда очень бурно; ацетилен поэтому расходуется произвольно, и его может не хватить для показа всех намеченных опытов. Получить более спокойный и равномерный ток ацетилена можно двумя способами: добавить к карбиду кальция этиловый спирт и лишь затем пускать воду или же вместо воды воспользоваться насыщенным раствором поваренной соли.

В колбу помещают 7—8 кусочков карбида кальция величиной с горошину, вставляют плотно пробку с воронкой, наливают в воронку насыщенный раствор поваренной соли и пускают несколько капель его в колбу. Дальнейшее прибавление раствора производят так, чтобы установился равномерный ток газа со скоростью, позволяющей считать пузырьки. Обращают внимание учащихся на то, что реакция, в отличие от получения этилена и метана, идет без подогрева.

Образующийся газ собирают в цилиндры по способу вытеснения воды (после проверки на полноту вытеснения воздуха) или же непосредственно используют для соответствующих опытов. Ввиду заметной растворимости ацетилена в воде иногда рекомендуют собирать его над раствором поваренной соли, однако, как показывает опыт, вполне можно пользоваться и обычной водой.

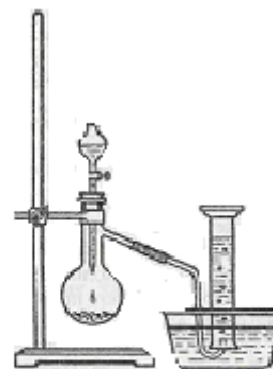


Рис. 14. Получение ацетилена по способу "вода на карбид"

Растворение ацетилена в воде. Ацетилен растворяется в воде лучше метана и этилена.

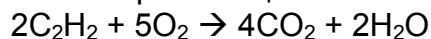
1. Пропускают ацетилен через воду в пробирке в течение нескольких минут. После этого нагревают воду до кипения и к отверстию пробирки подносят зажженную лучинку. Выделяющийся из воды ацетилен вспыхивает.

2. Цилиндр или пробирку с чистым (без воздуха) ацетиленом опрокидывают отверстием в стакан с подкрашенной холодной водой. При покачивании цилиндра (пробирки) уровень воды в нем заметно поднимается. Это явление будет более наглядным, если цилиндр в таком положении закрепить в штативе и оставить до следующего занятия.

Растворение ацетилена в ацетоне. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне. В виде такого раствора он и хранится обычно в стальных баллонах (с пористым наполнителем).

В небольшой цилиндр с ацетиленом наливают 3—4 мл ацетона. Цилиндр закрывают пробкой, встряхивают несколько раз и опрокидывают в ванну с подкрашенной водой. При открывании пробки вода поднимается в цилиндре.

Горение ацетилена. Полное сгорание ацетилена выражается уравнением:



Внешняя картина горения и развиваемая при этом температура в сильной степени зависят от объемного соотношения газов.

Поджигают ацетилен, собранный в цилиндр, по способу вытеснения воды. Газ горит коптящим пламенем. По мере продвижения пламени внутрь цилиндра образование копоти усиливается, так как горение в цилиндре идет еще при большем недостатке кислорода. Поджигают ацетилен и у отводной трубки прибора (рис. 14) обращают внимание на то, что чем меньше отверстие трубки, тем газ горит менее коптящим пламенем, а в тонкой струйке газа происходит полное сгорание.

Взрыв ацетилена с кислородом. Смесь ацетилена с кислородом при поджигании взрывается с очень большой силой. Поэтому опыт можно производить в стальном цилиндре или в такой оболочке, разрыв которой неопасен. Лучше всего взрыв ацетилена показать в мыльных пузырях.

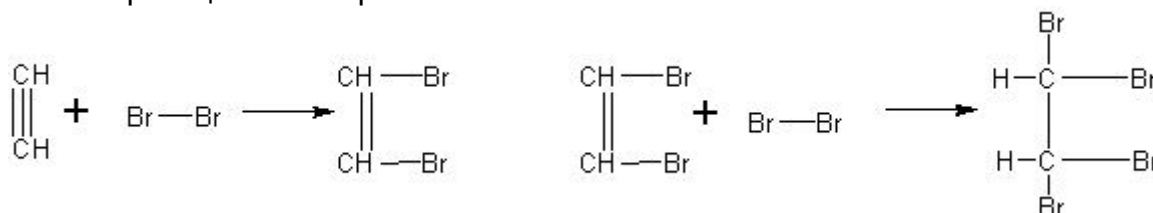
В мыльную воду, заготовленную заранее в железной чашке из расчета 1 г мыла на 30—40 мл воды и 4—5 мл глицерина, пропускают одновременно ацетилен из прибора и кислород из газометра. Уносят приборы со стола и поджигают длинной лучинкой образовавшиеся пузырьки со смесью газов. Происходит сильный, но безопасный взрыв.

Реакция ацетилена с бромом и раствором перманганата калия. Опыты, иллюстрирующие неопределенность ацетилена, могут быть осуществлены двумя способами: а) пропусканием ацетилена в бромную воду и раствор перманганата калия, б) приливанием этих растворов в цилиндры с ацетиленом.

При демонстрации опытов первым способом обесцвечивание растворов (особенно бромной воды) наступает довольно медленно. Перемешивание растворов стеклянной палочкой несколько ускоряет процесс.

При демонстрации опытов вторым способом встряхивают газ с растворами в цилиндрах; обесцвечивание при этом наступает быстрее.

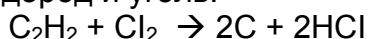
Исходя из строения ацетилена, учащиеся обычно правильно составляют уравнения реакций его с бромом:



Реакция ацетилена с перманганатом калия, как и реакция этилена, здесь может быть рассмотрена лишь в общих чертах.

Если реакция ацетилена с бромом и перманганатом калия демонстрируется способом пропускания газа через растворы, то время, в течение которого произойдет обесцвечивание растворов (сравните с этиленом), может быть использовано для разбора реакции. Такой опыт следует вести под тягой, так как сравнительно много ацетилена (с ядовитыми примесями) выделяется в атмосферу. Обсуждение опыта может быть начато примерно так: «Исходя из наличия тройной связи в молекуле ацетилена, мы высказываем предположение, что он должен легко окисляться и вступать в реакции присоединения. По какому признаку мы сможем определить, пойдут ли эти реакции в поставленном опыте?» После ответа учащихся учитель ставит вопрос: «Если произойдет обесцвечивание растворов, то как можно было бы выразить эти реакции уравнениями?»

Горение ацетилена в хлоре. Ацетилен, как и другие углеводороды, горит в хлоре, образуя хлористый водород и уголь:



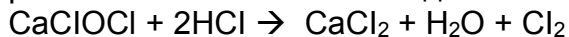
1. В цилиндр с хлором медленно вводят изогнутую стеклянную трубку с горящим ацетиленом. Ацетилен продолжает гореть в хлоре, образуя копоть. Наполнять цилиндр хлором можно на уроке, насыпав в него немного толченого перманганата калия и приливая концентрированную соляную кислоту.

2. В цилиндр с хлором постепенно вводят изогнутую трубку, по которой поступает ацетилен (предварительно проверенный на чи-

стоту). Ацетилен воспламеняется в хлоре. Опыт иллюстрирует большую химическую активность ацетилена.

3. В стеклянный цилиндр насыпают немного хлорной извести и обливают ее разбавленной соляной кислотой. Туда же бросают несколько кусочков карбида кальция. Через некоторое время в цилиндре наблюдают вспышки пламени, то угасающие, то вновь появляющиеся и перекатывающиеся сверху вниз.

При реакции хлорной извести с кислотой выделяется хлор:



а при реакции карбида кальция с водой — ацетилен (см. с. 51). Ацетилен и хлор вступают в реакцию присоединения, от теплоты которой происходит воспламенение ацетилена в хлоре (в цилиндре) и в воздухе (у отверстия цилиндра). Хлорная известь здесь взята потому, что она образует хлор при реакции с разбавленной соляной кислотой, тогда как перманганат калия выделяет его при реакции с концентрированной кислотой. Присутствие же свободной воды необходимо для получения достаточно большого количества ацетилена.

Опыты с полихлорвинилом. При ознакомлении с полихлорвинилом следует рассмотреть отношение его к нагреванию, к химическим реагентам и растворителям. Последние два опыта здесь не описываются, так как ставятся они так же, как с полиэтиленом.

а) Кусочки винипласта или полихлорвиниловой пленки (клеенки, изоляции) нагревают осторожно в пробирке или фарфоровой чашке.

Убеждаются, что полимер не переходит в жидкое состояние, а разлагается. К выделяющимся газообразным продуктам разложения подносят влажную лакмусовую бумажку и затем палочку, смоченную раствором аммиака. Наблюдают покраснение бумажки в первом случае и образование белого дымка во втором. Делают вывод о выделении хлористого водорода при разложении полихлорвинила.

б) Кусочки полихлорвинила нагревают в пробирке, закрытой пробкой с отводной трубкой. Газообразные продукты разложения отводят в пробирку с водой. К полученному водному раствору приливают немного раствора нитрата серебра и 1—2 капли азотной кислоты. Наблюдают образование осадка хлорида серебра, что говорит о выделении хлористого водорода при разложении полимера.

КАУЧУК

Опыты с каучуком проводятся с целью показать, отношение его к органическим растворителям, принадлежность к непредельным

соединениям и отличие свойств вулканизированного каучука и резины.

Отношение каучука и резины к растворителям. Невулканизированный каучук растворяется во многих органических растворителях; вулканизированный каучук (резина) в той или иной степени растворяет в себе эти вещества, от чего увеличивается в объеме (как говорят, «набухает»).

В две пробирки с бензином или бензолом помещают по одинаковому кусочку сырого (невулканизированного) каучука и резины (например, от резиновой пробки или галоши). Пробирки закрывают корковыми пробками и оставляют для дальнейшего наблюдения. На следующем занятии обнаруживают, что в одной пробирке каучук растворяется, а в другой пробирке резина набухает.

Взаимодействие каучука с бромом. Вследствие наличия двойных связей каучук легко присоединяет галогены. Этим объясняется, например, затвердение каучуковых пробок и трубок при работе с галогенами.

Готовят раствор сырого (невулканизированного) каучука в бензине, свободном от непредельных соединений, или в бензоле (что удобнее, так как он обычно не требует предварительной очистки). Это может быть достигнуто кипячением тонко нарезанных кусочков каучука с растворителем в колбе с обратным холодильником или настаиванием (без нагревания) в течение нескольких суток.

В большую пробирку с раствором каучука приливают раствор брома в бензоле, бензине или хлороформе (чтобы в пробирке могла образоваться гомогенная смесь). При встряхивании содержимого пробирки окраска брома исчезает.

Для опыта можно воспользоваться также бромной водой. При сильном взбалтывании с раствором каучука бромная вода также обесцвечивается.

Разложение каучука при нагревании. Каучук при нагревании разлагается на продукты с меньшей молекулярной массой.

Образующиеся вещества обладают свойствами непредельных соединений. Основной продукт разложения каучука — изопрен.

В небольшой колбочке с отводной трубкой нагревают немного каучука.

Образующиеся парообразные продукты отводят в пробирку, охлаждаемую в стакане с водой, где они конденсируются. По образованию жидкости и газообразных веществ делают заключение об образовании из высокомолекулярного (твердого) продукта веществ с меньшей молекулярной массой. К собранному небольшому количеству жидкости приливают бромную воду или раствор перманганата калия и энергично встряхивают. Обесцвечивание раствора

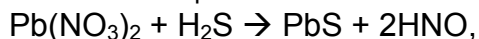
указывает на неопредельный характер образующихся при разложении каучука продуктов.

Опыты с резиновым клеем. Резиновый клей представляет собой раствор каучука в бензине. Поэтому с ним можно провести ряд опытов, характерных для каучука.

Каплю брома растворяют в 1 мл бензина или бензола и прибавляют 1 мл резинового клея. Исчезновение окраски указывает на неопредельный характер каучука. Встряхивают 0,5 мл клея с раствором перманганата калия, наблюдают аналогичный результат.

Немного резинового клея наливают на стеклянную пластинку, выпаривают растворитель на водяной бане, остается тонкая пленка каучука. Снимают каучук со стекла и испытывают его эластичность, размягчение при нагревании (сравнивают отсутствие этого свойства у резины), растворимость в органических растворителях и нерастворимость в воде.

Открытие серы в вулканизированном каучуке. При сильном нагревании вулканизированного каучука сера выделяется из него в виде сероводорода и может быть обнаружена солями свинца:



В колбочке или пробирке нагревают несколько кусочков резины. В выделяющиеся пары вносят бумажку, смоченную раствором нитрата или ацетата свинца. Бумажка чернеет вследствие образования сульфида свинца.

Продукты термического разложения резины можно пропустить также в раствор соли свинца. Образуется черный осадок сульфида PbS .

Невулканизированный каучук (если он не загрязнен) в подобных условиях не образует осадка сульфида свинца.

Извлечение каучука из млечного сока растений. Каучук содержится в соке ряда растений и сравнительно легко может быть извлечен из них. Одним из каучуконосов является знакомое нам комнатное растение фикус. Понятно, что для получения каучука в промышленных целях подобные каучуконосы непригодны.

Для извлечения каучука из фикуса срезают один-два листа и собирают в пробирку выделяющийся из черешков млечный сок. К собранным каплям сока приливают немного воды и вносят 0,5 г хлорида кальция или сульфата аммония. Смесь встряхивают. Затем по каплям добавляют спирт, пока каучук не начнет выделяться на поверхности раствора.

1. Переносят хлопья каучука стеклянной палочкой в пробирку с 2—3 мл растворителя (бензола, бензина, хлороформа).

К части раствора приливают бромную воду или раствор перман-

ганата калия. Исчезновение окраски указывает на неопределенный характер каучука.

Другую часть раствора осторожно выпаривают на часовом стекле. После удаления растворителя обнаруживается эластичная пленка каучука.

2. Хлопья каучука, извлеченные из раствора стеклянной палочкой, растягивают при помощи пинцетов. Образуются тонкие длинные нити каучука.

ГЛАВА III

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Свойства ароматических углеводородов подробно изучаются на примере бензола. Из гомологов бензола опыты могут быть поставлены только с толуолом с целью показать общие свойства гомологов с бензолом и особенные свойства, обусловленные наличием боковой цепи. Изучение углеводородов с конденсированными ядрами не предусматривается программой.

БЕНЗОЛ

Ознакомление с физическими свойствами бензола, в том числе с растворимостью и растворяющим действием, малодоступно при постановке опытов на демонстрационном столе. Соответствующие опыты можно поставить в виде лабораторной работы или вынести на практические занятия учащихся.

Растворимость бензола. В три пробирки наливают по 1-2 мл воды, спирта и эфира. К жидкостям добавляют по равному числу капель бензола. Пробирки встряхивают и ставят рядом в штатив. Убеждаются, в каких жидкостях бензол растворяется.

Бензол как растворитель. В одну пробирку наливают 1 мл бензола, в другую — столько же воды. В пробирки помещают по маленькому кусочку жира или по несколько капель растительного масла. Пробирки взбалтывают. Наблюдают растворение жира в бензоле. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю чистого бензола и рядом — каплю раствора жира в бензоле. Бензол испаряется полностью, от капли раствора остается жирное пятно.

На основании полученных результатов акцентируется внимание учащихся на том, что *подобное растворяется в подобном*.

Температура замерзания бензола. В демонстрационном опыте может быть показано, что бензол замерзает при температуре выше 0°C . Более точное определение температуры замерзания может быть вынесено на практические занятия. Там этот опыт будет служить цели практического ознакомления учащихся с методикой определения констант вещества.

В чашку с холодной водой и плавающими льдинками (или снегом) опускают одновременно две пробирки. В одной пробирке содержится 5 мл безводного бензола, в другой — такое же количество воды. Количество льда в воде должно быть достаточным, чтобы он не растаял полностью, так как охлаждающая смесь должна иметь температуру около 0°C . Когда учитель заметит, что бензол кристаллизуется, он достает пробирки из воды и показывает учащимся: бензол «застыл», вода осталась жидкой.

Для этого опыта не следует брать малые количества бензола (с целью его экономии). Различие в замерзании веществ лучше улавливается при указанных выше количествах; никакой потери бензола здесь не происходит: он быстро снова расплавляется и может быть использован для следующих опытов.

Горение бензола. Сжигание бензола в чашечке всегда дает много копоти. Опыт проходит достаточно наглядно, если в бензоле смочить кусочек фильтровальной бумаги и, взяв его щипцами, поджечь. Чтобы учащиеся не могли сказать, будто характер пламени и образование копоти обусловлены горением самой бумаги, необходимо вслед за тем или одновременно сжечь кусочек бумаги без бензола. Учащимся уже известны причины образования копоти при сгорании органических веществ. Учитель предлагает им самим объяснить наблюдаемое явление.

Отношение бензола к бромной воде и раствору перманганата калия. Эти опыты обычно ставятся в классе в связи с обоснованием структурной формулы бензола. Исходя из молекулярной формулы C_6H_6 , учащиеся делают вывод о непредельности бензола, и по аналогии с ранее изученным могут предположить, что он должен обесцвечивать бромную воду и раствор перманганата.

В пробирку наливают 1-2 мл бензола и затем немного бромной воды. Смесь взбалтывают. Обесцвечивания не происходит. Бром переходит в верхний слой бензола и окрашивает его. Параллельно следует показать в пробирке бромную воду.

Таким же образом демонстрируют опыт с раствором перманганата калия. Обесцвечивания раствора не происходит даже при нагревании. Констатируют отсутствие у бензола реакций, характерных для непредельных углеводородов: в аналогичных условиях бензол не присоединяет бром и не окисляется.

От раствора перманганата калия бензол можно отделить с помощью делительной воронки.

Бромирование бензола. Установив, что бензол не дает обычных реакций непредельных углеводородов, некоторые учителя переходят к опытам бромирования и нитрования бензола, чтобы показать аналогию со свойствами предельных углеводородов (замещение атомов водорода), и далее — к вопросу о строении бензола.

При обосновании структурной формулы бензола мы рекомендуем ограничиться лишь указанными выше «отрицательными» опытами, опыты же бромирования и нитрования ставить при изучении химических свойств бензола.

Это вызывается тем, что дважды демонстрировать сложные опыты учитель вряд ли будет, а без них изучение химических свойств сильно обедняется. Не случайно, что иногда специальное рассмотрение химических свойств бензола опускается вовсе, и в результате учащиеся, хорошо отвечая на вопрос о выводе структурной формулы бензола, затрудняются охарактеризовать химические свойства этого вещества.

Вместе с тем рассуждения о том, что бензол вступает в реакции, аналогичные предельным углеводородам, ничего по существу не дают для вывода его структурной формулы. Замечание же об отсутствии изомеров у монозамещенного бензола можно привести впоследствии как подтверждение структурной формулы.

Исходя из всего этого, после установления отрицательного результата с реактивами на непредельные соединения, целесообразно перейти к разбору реакции тримеризации ацетилена и на основе этого дать вывод структурной формулы.

При изучении химических свойств бензола учитель указывает, что, несмотря на наличие двойных связей, для бензола более характерны реакции замещения водорода, чем присоединения других атомов, и в качестве первого примера демонстрирует опыт бромирования бензола.

Реакция бензола с бромом, выражаемая уравнением:



идет с чистым бромом и в присутствии катализаторов — бромида алюминия или железа. Так как бром легко взаимодействует с алюминием и железом, то для реакции можно брать металлические опилки (например, железные), и тогда катализатор образуется непосредственно из реагирующей смеси. Мелким порошком металла для опыта воспользоваться нельзя, так как реакция может пойти слишком бурно.

При получении больших количеств бромбензола бром необхо-

димо постепенно, по мере прохождения реакции, прибавлять к бензолу из капельной воронки, чтобы избежать слишком бурного течения процесса. Демонстрационный же опыт может быть поставлен с небольшими количествами вещества и поэтому в колбу можно помещать полностью заготовленные для опыта вещества.

Согласно уравнению реакции на 1 моль бензола требуется 1 моль брома, т.е. весовые соотношения веществ должны быть 78 : 160. Практически лучше брать бензола немного больше, чтобы бром полностью прореагировал.

Во избежание улетучивания паров брома и бензола опыт следует вести с обратным холодильником, можно воздушным.

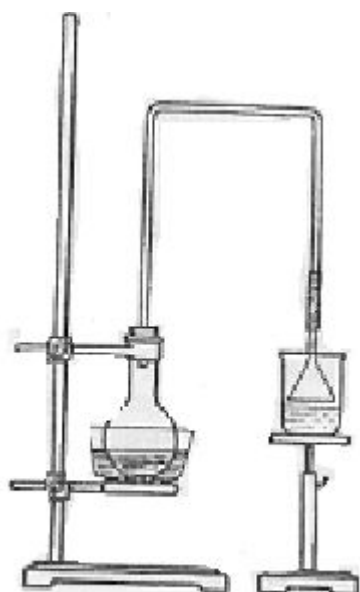


Рис. 15. Получение бромбензола

В колбу емкостью 100 мл (рис. 15) наливают 2 мл бензола и 1 мл брома. Отмечают, что реакция между веществами не происходит. Затем бросают в колбу очень немного (на кончике ножа) железных опилок и быстро закрывают колбу пробкой с вертикальной трубкой-холодильником, второй конец которой соединен с нисходящей трубкой, оканчивающейся воронкой над водой в стакане (вода служит для поглощения образующегося бромистого водорода). Обычно вскоре начинается реакция бензола с бромом, и, если она пойдет слишком бурно, колбу охлаждают, погружая ее в чашку с холодной водой. Если реакция долго не начинается, колбу слегка подогревают. Под конец опыта колбу также следует подогреть (горячей водой), чтобы реакция прошла до конца.

О ходе реакции учащиеся судят по изменениям в колбе и по образованию кислоты в стакане. Для этой цели в стакан с водой предварительно можно добавить раствор лакмуса или метилоранжа. Изменения в окраске раствора хорошо наблюдаются на фоне белого экрана. Если удалить стакан с водой и к концу трубки поднести палочку, смоченную аммиаком, то можно показать образование дыма бромида аммония. Пары бромистого водорода можно также пропускать в слабый раствор нитрата серебра; при этом наблюдается образование осадка бромида серебра.

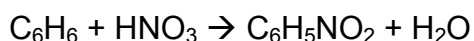
После того как обнаружено образование паров бромистого во-

дорода, можно поручить наблюдение за реакцией лаборанту или одному из учащихся и перейти к проверке понимания учащимися опыта и соответствующего химического уравнения.

После окончания опыта жидкость из колбы выливают в стакан с водой и демонстрируют образовавшуюся тяжелую жидкость — бромбензол. Извлечение чистого бромбензола (удаление остатков бензола и образовавшихся частично о- и п-дибромбензолов) можно передать в химический кружок.

Для очистки реакционную смесь промывают в делительной воронке слабым раствором щелочи, затем водой, сушат хлоридом кальция и перегоняют из небольшой колбочки с воздушным холодильником. Отдельно собирают фракцию, кипящую в пределах 150—158°C (бромбензол кипит при температуре 155°C).

Нитрование бензола. Нитрование бензола может быть проведено с небольшими количествами исходных веществ, без выделения чистого продукта. Для получения нитробензола по уравнению:



необходима концентрированная азотная кислота (уд. вес. 1,4). Реакционная смесь при этом не должна нагреваться выше 50—60°C. При применении разбавленной кислоты реакция нитрования не идет; при повышении температуры начинается заметное образование динитробензола.

Из уравнения следует, что для реакции необходимы эквимолекулярные количества исходных веществ. Однако в таком случае реакция не дойдет до конца, так как выделяющаяся вода будет разбавлять азотную кислоту, и она потеряет нитрующее свойство. Следовательно, чтобы довести реакцию до конца, надо взять больше азотной кислоты, чем следует по теории. Но, чтобы реакция при этом не стала слишком бурной, азотную кислоту нужно растворить в концентрированной серной кислоте, которая не лишает азотную кислоту нитрующего действия и связывает выделяющуюся при реакции воду.

Чтобы предупредить возможность повышения температуры при реакции, не смешивают сразу все вещества, а к смеси кислот постепенно добавляют бензол. В небольшую колбочку наливают 8 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты. Охлаждают смесь в струе воды. Затем к охлажденной смеси прибавляют небольшими порциями 4 мл бензола, постоянно встряхивая колбочку, чтобы достичь большего смешения нерастворяющихся друг в друге жидкостей (смесь кислот составляет нижний слой, бензол —

верхний слой). После приливания всего бензола для достижения полноты реакции колбу закрывают пробкой с вертикальной трубкой (пары бензола летучи) и нагревают на предварительно нагретой до 60°C водяной бане (рис. 16). Время от времени колбу встряхивают, чтобы жидкости лучше перемешивались.

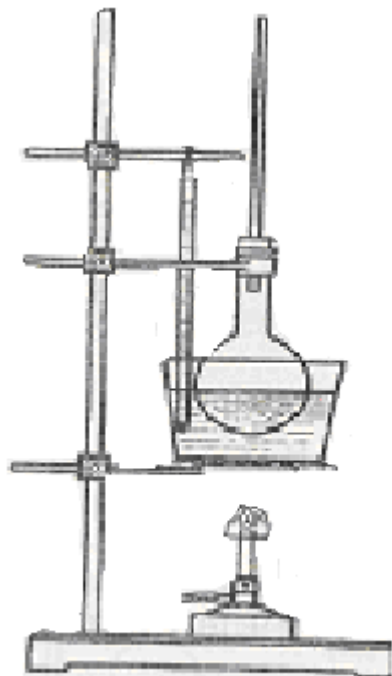


Рис. 16. Получение нитробензола

Продолжительность нагревания может определяться не столько необходимостью достижения полноты реакции, сколько наличием времени на уроке. При работе в кружке нагревание следует продолжать минут 30—40. На уроке же удастся продемонстрировать образование нитробензола после нагревания в течение 10 мин и даже вовсе без дополнительного нагревания, если реакция хорошо шла при прилипании бензола к смеси кислот.

Нитробензол располагается слоем поверх смеси кислот. Выливают содержимое колбы в стакан с большим количеством воды. При этом кислоты растворяются в воде, нитробензол же собирается на дне стакана в виде тяжелой желтоватой жидкости. Если позволяет время, сливают часть жидкости с нитробензола и отделяют его с помощью делительной воронки.

При получении значительных количеств нитробензола и необходимости его очистки, нитробензол промывают водой, разбавленным (5-процентным) раствором щелочи, затем снова водой, разделяя всякий раз жидкости с помощью делительной воронки. После этого обезвреживают нитробензол, нагревая его с гранулированным хлоридом кальция, пока жидкость не станет прозрачной. Нагревание при этом необходимо, чтобы понизить вязкость нитробензола и достичь таким образом более полного контакта его с хлоридом кальция. Наконец, нитробензол может быть перегнан из небольшой колбочки с воздушным холодильником при температуре $204\text{—}207^{\circ}\text{C}$. Для того чтобы избежать разложения остатков динитробензола, не рекомендуется проводить перегонку досуха.

Присоединение хлора к бензолу. Присоединение хлора к бензолу, ведущее к получению одного из сильнейших инсектицидов — гексахлорана, осуществляется в промышленности фотохимически под действием ультрафиолетового излучения. Образующийся гек-

сахлоран (гексахлорциклогексан) растворяется в бензоле. Раствор выводят из реактора и, отгоняя бензол, извлекают гексахлоран.

В школьных условиях опыт присоединения хлора к бензолу можно провести упрощенно, не ставя себе целью получение сколько-нибудь значительных количеств инсектицида. Основное назначение опыта — показать, при каких условиях происходят реакции присоединения хлора к бензольному ядру, в отличие от реакций хлорирования предельных и непредельных углеводородов.

Колбу или склянку объемом 700—800 мл заполняют до урока (в вытяжном шкафу) хлором по способу вытеснения воздуха. На уроке наливают в сосуд с хлором 0,5 мл бензола. Закрывают сосуд резиновой пробкой с газоотводной трубкой, оканчивающейся каучуком с зажимом, и встряхивают для лучшего перемешивания веществ. Замечают, что при обычных условиях реакция между веществами не происходит. Включают вблизи сосуда электрическую лампу по возможности большей мощности. Вскоре наблюдается появление дыма — мельчайших кристалликов гексахлорциклогексана и постепенное исчезновение желто-зеленой окраски хлора. Через 20—30 мин в сосуде собирается заметный налет кристаллов гексахлорана. Если резиновую трубку сосуда, где проводилась реакция, опустить в воду и открыть зажим, то вода устремляется в сосуд, что свидетельствует об израсходовании хлора на реакцию с бензолом и отсутствии газообразных продуктов реакции.

При обсуждении опыта выясняют, что данная реакция по условиям ее проведения отличается от реакций: а) замещения галогенами водорода в бензольном кольце, б) замещения галогенами водорода в предельных углеводородах, в) присоединения галогенов к непредельным углеводородам.

Получение бензола из бензойной кислоты и ее солей. При отсутствии бензола в школьной лаборатории небольшое количество его, необходимое для классных демонстраций, может быть получено по реакции:



Реакция идет при нагревании и по своему характеру аналогична реакции получения метана из ацетата натрия. Здесь, как и при получении метана, вместо едкого натра лучше воспользоваться натронной известью и не перегревать смесь, чтобы не происходило сильного образования побочных продуктов. Вместо бензоата натрия можно воспользоваться непосредственно бензойной кислотой, часто имеющейся в лабораториях, взяв при этом значительно большее количество натронной извести, чем следует по расчету.

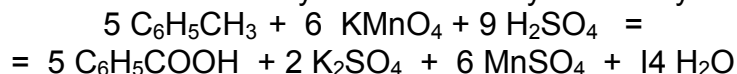
В ступке готовят тонкую смесь из 10—15 г бензойной кислоты и

двойного по весу количества высушенной и растертой натронной извести. Смесь пересыпают в колбу с отводной трубкой, к которой присоединен нисходящий водяной холодильник, и нагревают сперва осторожно, затем более сильно. В приемнике собирается бензол и некоторое количество воды. Отделяют бензол от воды с помощью делительной воронки; сушат его хлоридом кальция и перегоняют (температура кипения 80°C).

ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА

Окисление толуола. При изучении химических свойств бензола отмечают большую устойчивость его по отношению к окислителям. Легко показать на опыте химическую устойчивость бензола по сравнению с непредельными углеводородами, но не удастся показать сравнение его в этом отношении с предельными углеводородами. Этот пробел может быть восполнен частично при ознакомлении со свойствами гомологов бензола. У гомологов бензола прежде всего окисляются боковые цепи, бензольное же ядро оказывается не затронутым, следовательно, можно предположить, что бензол по отношению к окислителям оказывается более устойчивым, чем предельные углеводороды.

В демонстрационной пробирке к 2—3 мл толуола добавляют такой же объем раствора перманганата калия, слегка подкисленного серной кислотой. Смесь взбалтывают и нагревают. Фиолетовая окраска перманганата калия исчезает. Произошло окисление толуола в бензойную кислоту:



Параллельно воспроизводят демонстрировавшийся ранее опыт с бензолом. Смесь его с раствором перманганата калия при нагревании не меняет окраски. Пробирки с веществами следует пронести по классу, чтобы учащиеся могли лучше наблюдать результаты опыта.

Опыт с толуолом можно продолжить, чтобы показать учащимся не только процесс окисления, но и продукт этой реакции окисления, отличный от толуола. После обесцвечивания раствора горячую жидкость фильтруют через бумажный фильтр и охлаждают в струе воды. Выделяются белые кристаллы бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Галогенирование толуола. Гомологи отличаются от бензола и по другим химическим свойствам. Например, замещение атомов водорода в бензольном ядре и боковой цепи идет при различных услови-

ях. Для замещения атомов водорода в бензольном ядре, как известно, непременно требуются переносчики галогена (например, бромид железа), замещение же атомов водорода в боковой цепи может идти в отсутствие этих катализаторов, при освещении или нагревании.

1. В пробирку помещают толуол на высоту 8—12 см и растворяют в нем немного брома, чтобы на фоне белого экрана учащимся была заметна окраска жидкости. Верхнюю половину столбика жидкости в трубке обертывают листом плотной черной бумаги и трубку освещают по возможности сильной электрической лампой на расстоянии нескольких сантиметров. Через несколько минут (в зависимости от количества брома и силы источника света) прекращают освещение и убирают черную бумагу. Там, где жидкость подвергалась действию световых лучей, произошло обесцвечивание:



В затемненной части окраска брома осталась без изменений.

2. Пробирку с 10 мл толуола и 2,5 мл брома закрывают пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой и нагревают на водяной бане. Галоидирование сопровождается выделением бромоводорода. Через 10-15 мин. нагревание прекращают, в пробирку погружают полоску фильтровальной бумаги так, чтобы она пропиталась жидкостью. Вынув бумагу, подсушивают ее на воздухе. Осторожно нюхают бумажку. Бром, бромоводород и толуол испаряются очень быстро, а остается резкий запах бромистого бензила, раздражающего слизистые оболочки носа.

Подвижность атомов галогена в бензольном ядре и в боковой цепи.

Вопрос о сравнительной подвижности атомов галогена в бензольном ядре и в боковой цепи не рассматривается в школьном курсе химии, поэтому предлагаемый ниже опыт может быть рекомендован лишь для углубленного изучения темы.

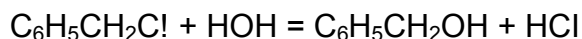
Учащиеся знают, что в галогенопроизводных предельных углеводородов атомы заместителя, как правило, прочно соединены с углеводородным радикалом и не дают осадка с раствором нитрата серебра или же процесс его образования идет очень медленно.

Может возникнуть вопрос о том, насколько прочно удерживаются атомы галогенов в бензольном кольце и в боковой цепи гомологов бензола.

I. К небольшому количеству (0,5 мл) хлорбензола или бромбензола в пробирке приливают спиртовой раствор нитрата серебра, смесь встряхивают. Осадок не наблюдается. Атом галогена в этих условиях не отщепляется от бензольного ядра. (Спиртовой, а не водный раствор нитрата серебра применяют с той целью, чтобы получить гомогенную систему.)

В другой пробирке взбалтывают очень небольшое количество хлористого бензила $C_6H_5CH_2Cl$ со спиртовым раствором нитрата серебра. Появляется осадок хлорида серебра $AgCl$.

2. Сравнение подвижности галогенов может быть продемонстрировано на примере отношения веществ к воде при кипячении. В разных пробирках одновременно кипятят с водой хлорбензол и хлористый бензил. После кипячения добавляют в обе пробирки лакмус и убеждаются, что в первой пробирке окраска не изменяется, а во второй лакмус краснеет вследствие образования хлористого водорода. Уравнение реакции:

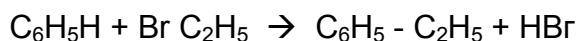


Синтез гомологов бензола. Вопрос о синтезе ароматических углеводородов не предусматривается программой по химии, однако он представляет значительный теоретический интерес, поскольку отражает идею развития химии и может иметь препаративное значение. Для предварительного ознакомления с методом присоединения боковых цепей к бензольному ядру может быть поставлен следующий опыт.

К 1 мл бензола в пробирке приливают такое же количество бромэтана (не содержащего HBr). Никаких изменений не наблюдается. Отливают небольшую часть смеси для контрольного опыта, а к остатку добавляют немного безводного хлорида алюминия.

Через некоторое время начинается выделение бромистого водорода, что обнаруживается по образованию облачка и покраснению лакмусовой бумажки. Выделение бромистого водорода наступает быстрее и идет значительно энергичнее при подогревании смеси. В контрольном опыте бромистый водород не образуется.

Образование бромистого водорода дает возможность решить вопрос о том, как идет эта реакция. Надо лишь установить, что он выделяется не из молекул бромэтана, а за счет его взаимодействия с бензолом. Если бы бромистый водород выделялся из бромэтана ($C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$), - то одновременно получался бы этилен, чего, однако, не наблюдается (нет горючего непредельного газа). Поэтому можно представить следующее течение реакции:



К сожалению, образующийся этилбензол не имеет резких признаков для обнаружения его в результате реакции. Он, как и исходные вещества, является жидкостью. Это обстоятельство и заставляет судить о реакции по косвенному признаку — образованию бромистого водорода. Выделение чистого этилбензола в этом предварительном опыте не производится.

НАФТАЛИН

Из ароматических соединений, представляющих собой конденсированные бензольные ядра, учащихся можно ознакомить только с нафталином. При этом химические свойства нафталина не рассматриваются, из физических свойств отмечается прежде всего его возгонка.

Возгонка нафталина. Ознакомление с возгонкой нафталина как с одним из возможных способов очистки твердых веществ от примесей очень важно. Если в качестве исходного вещества взять неочищенный нафталин, то одновременно можно наблюдать и возгонку и очистку.

В большой цилиндрический стакан, установленный в штативе на асбестированной сетке, насыпают нафталин, туда же помещают несколько древесных веточек. Сверху стакан покрывают круглодонной колбой, наполненной холодной водой (рис. 17). Колбу поддерживают лапкой штатива. При нагревании происходит возгонка нафталина, пары его конденсируются на ветках и холодном дне колбы в виде красивых блесток. Легко заметить, что сконденсировавшийся нафталин чище исходного продукта.

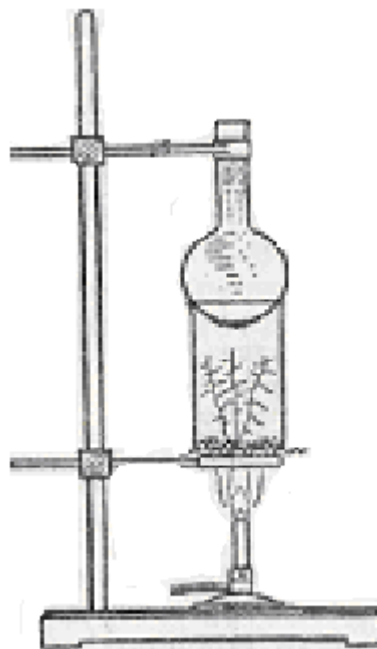
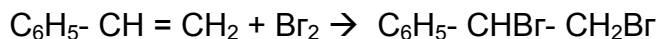


Рис. 17. Возгонка нафталина

СТИРОЛ

Стирол $C_6H_5-CH=CH_2$ является одним из наиболее широко применяемых в промышленности мономеров для синтеза высокомолекулярных веществ. По химическому строению он представляет собой одновременно ароматический и непредельный углеводород.

Непредельные свойства стирола. К 2—3 мл стирола в пробирке приливают бромную воду или раствор брома в бензоле и смесь встряхивают. Происходит обесцвечивание брома вследствие присоединения его по двойной связи в винильном радикале:



Аналогичный опыт может быть проведен с раствором перманганата калия.

Получение стирола из полистирола. Полистирол при нагревании до 320°C разлагается с образованием исходного мономера. Этот опыт довольно несложен и представляет интерес как пример реакции деполимеризации и как способ получения стирола для нужд школьной лаборатории.

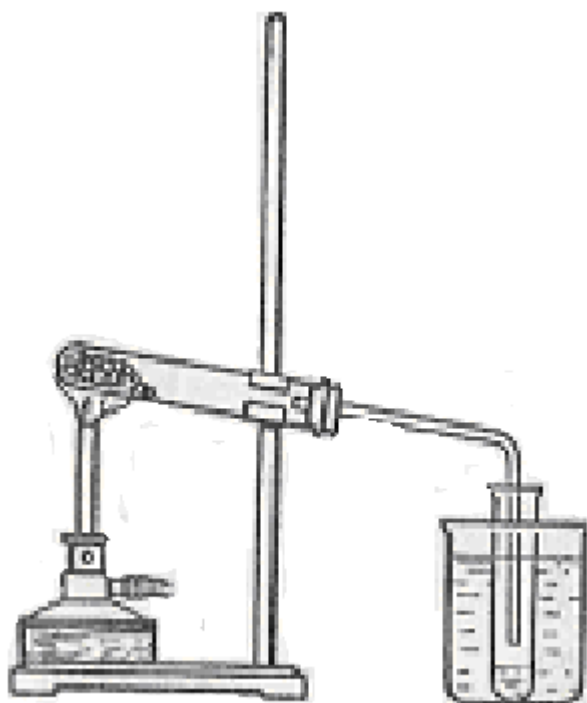


Рис. 18. Деполимеризация полистирола

Разламывают какое-нибудь изделие из полистирола (например, детскую игрушку) на мелкие кусочки и помещают их в прибор для перегонки (рис. 18). Укрепляют пробирку или колбочку с полистиролом в штативе и нагревают не слишком сильно в пламени газовой горелки или спиртовки. Полистирол плавится и затем разлагается. Пары стирола конденсируются в отводной трубке и пробирке, охлаждаемой водой. Опыт не доводят до разложения всего полистирола, иначе продукт получится сильно загрязненным другими веществами.

Несмотря на предосторожности, стирол обычно получается с желтой окраской. Для получения более чистого продукта его перегоняют вторично, не доводя, как и ранее, перегонку до конца.

Полученный стирол испытывают бромной водой, раствором перманганата калия и используют для реакции полимеризации.

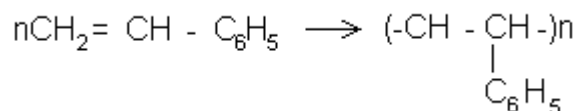
Опыты с полистиролом. Наиболее доступными опытами для ознакомления со свойствами полистирола являются следующие:

а) Нагревают над пламенем горелки или на асбестированной сетке плоский кусочек полистирола. Убеждаются, что в нагретом состоянии он легко изгибается и после охлаждения сохраняет приданную форму, т.е. обладает свойством термопластичности.

б) Нагревают полистирол до сильного размягчения и прикасаются к нему лучинкой (или стеклянной палочкой). Если лучинку теперь отвести в сторону, то за ней тянутся нити полистирола. Опыт свидетельствует о возможности получения волокон из полимера.

в) Поджигают полистирол в пламени спиртовки. Он горит коптящим пламенем (по этому признаку его можно отличить от органического стекла — полиметилметакрилата, который горит некоптящим пламенем).

Полимеризация стирола. Полимеризация стирола может быть легко осуществлена в школьных условиях. Уравнение реакции:



В чистую пробирку наливают 6—8 мл стирола, прибавляют несколько крупинок пероксида бензоила в качестве инициатора реакции (0,1—0,2 г) и закрывают пробирку пробкой с длинной вертикальной трубкой в качестве воздушного холодильника. Нагревают пробирку в штативах через асбестированную сетку так, чтобы только поддерживалось очень слабое кипение жидкости. Наблюдается постепенное повышение вязкости ее вследствие полимеризации. Минут через 15, когда жидкость примет консистенцию густого сиропа, нагревание прекращают. Пробирку охлаждают в струе воды. Полимер при этом затвердевает, что легко показать, пытаясь поместить в него стеклянную палочку. Чтобы извлечь полимер из пробирки, ее следует обернуть в бумагу или тряпочку и разбить легкими ударами молотка.

ГЛАВА IV

НЕФТЬ

Демонстрация опытов с нефтью преследует двоякую цель — показать учащимся свойства углеводородов с большей молекулярной массой, чем изученные ранее, и ознакомить с принципами промышленной переработки нефти.

Удельный вес и растворимость нефти.

а) В цилиндр с водой наливают нефть. Нефть располагается слоем сверху, так как она легче воды.

б) К нефти прибавляют воду и смесь перемешивают. Жидкости расслаиваются, так как нефть в воде не растворяется.

в) Прибавляют нефть к бензину, четыреххлористому углероду или другим органическим жидкостям, в которых нефть растворима. При взбалтывании жидкости полностью смешиваются.

Сравнительная летучесть нефтепродуктов. На полоски фильтровальной бумаги (или на часовые стекла) учащиеся наносят капли очищенного бензина, керосина, машинного масла. Отмечают, что

после бензина бумажка быстро становится сухой, т.е. бензин обладает наибольшей летучестью, затем испаряется керосин (испарение его может быть ускорено осторожным подогреванием); улетучивания машинного масла практически наблюдать не удастся.

Бензин и керосин как растворители. Опыты по ознакомлению с растворяющим действием нефтепродуктов, как и предыдущий, плохо видны с демонстрационного стола, поэтому их лучше всего ставить в качестве лабораторной работы.

а) В пробирки с бензином, керосином и водой наливают по 0,5 мл растительного масла и взбалтывают. Масло растворяется в углеводородах. Отмечают лучшую растворимость в бензине.

б) В небольшие стаканчики или фарфоровые чашки с теми же жидкостями помещают кусочки ткани с пятнами жира и перемешивают их стеклянной палочкой 2-3 мин. После высыхания ткани, помещенные в бензин и керосин, оказываются очищенными от жира.

Горение высших углеводородов.

а) Смачивают полоски фильтровальной бумаги в бензине, керосине, мазуте и поджигают их. Вещества горят светящимся пламенем. Высшие углеводороды при горении образуют копоть.

б) На железные пластинки или фарфоровые крышки наливают по несколько капель бензина, керосина и смазочного масла или мазуга и поджигают. Наблюдают то же явление. Обращают внимание на легкую воспламеняемость бензина и на сравнительно трудную загораемость мазута.

в) В железную или фарфоровую ложечку помещают небольшой кусочек парафина и нагревают его в пламени горелки. Парафин плавится, а затем горит, образуя копоть.

Взрыв паров бензина с воздухом. Пары бензина образуют взрывчатые смеси с кислородом и воздухом. Смесь с воздухом может оказаться взрывоопасной при содержании паров бензина в количестве 2,5—4,8%. Взрывчатая смесь с воздухом может образоваться, например, в открытой таре из-под бензина, что требует большой осторожности в обращении с ним. Приводимые опыты, кроме того, поясняют образование горючей смеси в двигателях внутреннего сгорания (карбюрация бензина).

Через бензин, находящийся в склянке (рис. 19), продувают грушей воздух. Образующейся смесью воздуха и паров наполняют небольшой толстостенный цилиндр. Обертывают цилиндр (банку) полотенцем и поджигают смесь лучинкой. Происходит свистящий взрыв или сгорание смеси. После опыта бензин из склянки следует вылить в сосуд, откуда он был взят, и склянку оставить открытой.

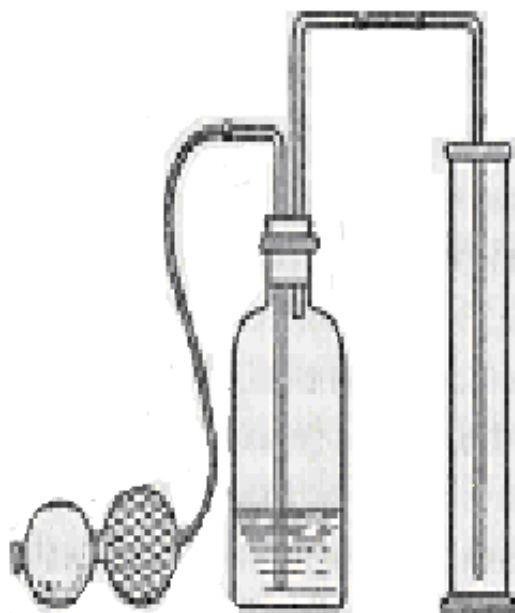


Рис. 19. Получение взрывчатой смеси паров бензина с воздухом

Отношение углеводородов нефти к химическим реагентам. Поскольку нефть изучается после непредельных углеводородов, возникает необходимость проверить, свойствами каких соединений — предельных или непредельных — обладают углеводороды нефти. Для опытов лучше всего воспользоваться гексаном или же очищенными (см. ниже) нефтепродуктами, не содержащими непредельных примесей.

а) К бензину, налитому в демонстрационный сосуд (химический стакан, демонстрационную пробирку), приливают двойной объем бромной воды. Жидкости перемешивают стеклянной палочкой. Собравшийся наверху слой бензина растворяет бром и окрашивается в интенсивный красно-бурый цвет. Сохранение окраски брома говорит об отсутствии реакции его с бензином.

б) В сосуд с бензином наливают раствор перманганата калия и перемешивают жидкости. Нижний водный слой после отстаивания сохраняет окраску перманганата калия. Углеводороды бензина в этих условиях не окисляются.

в) В мерный цилиндр наливают 30 мл бензина, отмечают уровень восковым карандашом и добавляют столько же концентрированной серной кислоты. Цилиндр закрывают пробкой и взбалтывают. По разделении слоев бензина и кислоты устанавливают, что жидкости сохранились в прежних объемах, т.е. не прореагировали между собой.

г) В стаканчик с бензином или керосином бросают кусочек натрия. Выделение водорода не наблюдается (натрий хранят в керосине).

Применявшиеся в этих опытах вещества могут быть вновь выделены и использованы для других опытов.

Фракционная перегонка нефти. На опыте фракционной перегонки учащиеся наглядно убеждаются в том, что нефть представляет собой смесь различных углеводородов.

Так как опыт фракционной перегонки занимает длительное время (почти целый час), его можно поручить, после того как перегонка начнется, лаборанту или одному из подготовленных учащихся. Чтобы не отвлекать внимание класса, опыт можно вести на отдельном столе.

Собирают прибор для перегонки жидкостей согласно рис. 20. В колбу емкостью 0,5 л наливают 100-150 мл нефти или искусственно приготовленной смеси бензина, керосина и какого-нибудь смазочного масла, как это часто делают при отсутствии в лаборатории нефти. Помещают в нефть несколько стеклянных капилляров или фарфоровой крошки для равномерного кипения и закрывают пробкой с термометром, градуированным на 360°C . В холодильник пускают воду. Начинают медленно нагревать нефть на электроплитке или горелке через асбестированную сетку. Внимание класса обращают на тот факт, что температура непрерывно повышается. Собирают в колбу или пробирку первую фракцию до температуры 150°C . Уровень жидкости в пробирке отмечают восковым карандашом. После этого необходимо удалить воду из холодильника и только тогда в интервале температур $150\text{—}200^{\circ}\text{C}$ можно собирать в другую колбу вторую фракцию, также отмечая уровень жидкости. Наконец, до температуры 300°C собирают третью фракцию. Полученные фракции представляют собой примерно бензин, лигроин и керосин. Дальнейшую перегонку нефти в классе можно не производить.

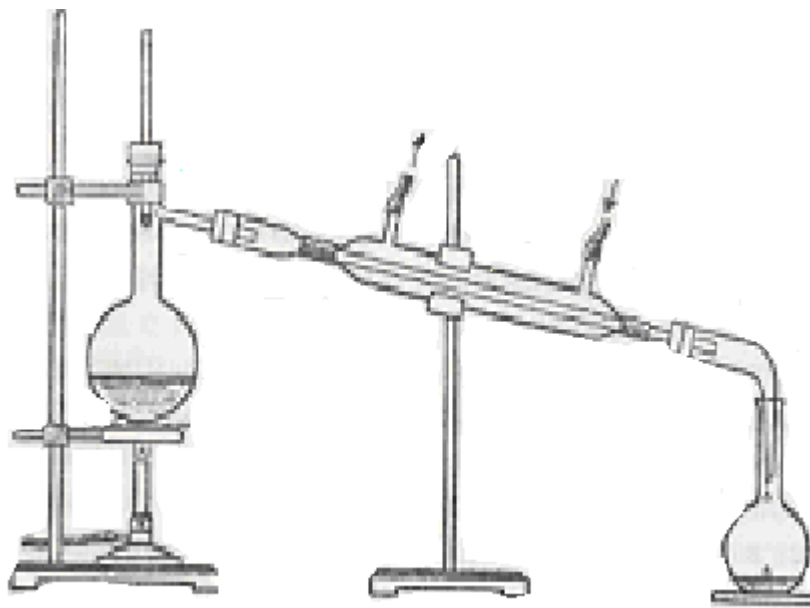


Рис. 20. Разгонка нефти на фракции

Поместив пробирки в штатив, легко видеть относительные количества фракций нефти. Учащиеся наносят капли полученных фракций на фильтровальные бумажки и наблюдают последовательность улетучивания жидкостей.

Для опыта следует брать нефть, не содержащую воду. От при-

меси воды нефть легко освободить нагреванием ее с гранулированным хлоридом кальция в колбе с обратным холодильником в течение часа или настаиванием с этим веществом в течение нескольких дней.

Устройство прибора для перегонки (в том числе положение термометра) тщательно разъясняется учащимся, так как в дальнейшем им не раз придется с этим встречаться.

Очистка бензина и керосина. Бензин и керосин после заводской перегонки содержат примеси нафтеновых кислот и других веществ, осложняющих их применение. Неочищенный керосин, например, плохо поднимается по фитилю лампы, слабо горит и быстро образует нагар. Неочищенные продукты можно узнать по грязному виду и малой прозрачности.

Очистку производят обычно, обрабатывая нефтепродукты сперва концентрированной кислотой, а затем щелочью.

Наливают в большую делительную воронку 15—20 мл неочищенного керосина и прибавляют 2-3 мл концентрированной серной кислоты. Воронку закрывают пробкой и смесь встряхивают около 10 мин. При этом воронку держат пробкой вниз и время от времени открывают кран, чтобы выпустить вверх пары летучих веществ. После этого смеси дают расслоиться, на что также потребуется минут 10 или даже больше, и медленно спускают нижний слой кислого гудрона.

Оставшийся в воронке керосин промывают подобным же способом водой в течение 1—2 мин. Водный слой спускают, а керосин промывают 5—10-процентным раствором щелочи. После сливания щелочного слоя отмывают от керосина водой остатки щелочи (проба фенолфталеином).

Убеждаются в том, что очищенный керосин оказывается более прозрачным, лучше горит и имеет другой запах.

На листки фильтровальной бумаги помещают капли исходного и очищенного керосина. Очищенный керосин испаряется полностью, неочищенный оставляет после себя пятно примесей.

ГЛАВА V

СПИРТЫ. ФЕНОЛ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

При изучении углеводородов учащиеся узнали, как строение углеродного скелета влияет на свойства вещества. При изучении спиртов расширяется круг их структурно-химических представле-

ний: они начинают знакомиться с функциональными группами атомов в молекулах органических соединений. Поэтому в данной теме имеют большое значение опыты, иллюстрирующие химические свойства, обусловленные функциональной группой.

Кроме того, экспериментальное ознакомление с получением и свойствами спиртов важно для понимания широкого использования их в технических целях.

ЭТАНОЛ (ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ)

Этиловый спирт, как наиболее важный и распространенный представитель класса предельных одноатомных спиртов, изучается наиболее подробно. На нем выясняется и характерное строение спиртов.

В связи с доступностью исходного вещества представляется возможным изучение вести в строго логическом плане — рассмотреть вначале физические свойства, затем химические свойства вещества и т.д., не перемешивая со способами получения, как было в предыдущих темах.

Удельный вес спирта и изменение объема при смешении с водой. В цилиндр наливают 20 мл воды и вливают осторожно по стенке 20 мл подкрашенного спирта. Спирт располагается слоем сверху.

Стеклографом отмечают верхний уровень жидкости. Цилиндр закрывают и взбалтывают жидкость. Отмечают верхний уровень жидкости после смешения спирта с водой. Учащиеся видят, что произошло уменьшение объема. Нескольким учащимся можно дать цилиндр со смесью в руки; они убеждаются, что при смешении произошло разогревание, следовательно, растворение не было чисто физическим процессом.

Обнаружение воды в спирте. Безводный спирт, ректификат и спирт, разбавленный водой, наливают в демонстрационные пробирки или стаканы и прибавляют небольшие количества обезвоженного медного купороса (CuSO_4). Содержимое пробирок взбалтывают. В первой пробирке соль не синеет (нет воды для образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), во второй синеет постепенно, в третьей происходит быстрое посинение соли.

Обнаружение высших спиртов (сивушного масла) в спирте. Для обнаружения высших спиртов используют их нерастворимость в воде.

В два сосуда наливают спирт-сырец и ректификат. К тому и другому приливают двойное количество воды. После перемешивания палочкой раствор спирта, содержащий сивушное масло, мутится вследствие образования эмульсии нерастворимых гомологов.

При этом запах «сивухи» значительно усиливается. Раствор ректификата остается прозрачным.

Концентрированна раствора спирта. Пользуясь свойством некоторых солей давать кристаллогидраты с водой и нерастворимостью их в спирте (например, поташа K_2CO_3), можно в значительной степени выделить спирт из раствора. К водному раствору, содержащему примерно поровну спирта и воды, прибавляют сухой карбонат калия до тех пор, пока он не перестанет растворяться и жидкость не расслоится. Внизу образуется слой водного раствора поташа, сверху — крепкий раствор спирта. Берут пипеткой немного спирта из верхнего слоя и поджигают в фарфоровой чашке. В отличие от исходного раствора спирт после высаливания легко загорается. Концентрированный спирт может быть использован в дальнейшем для опытов.

Получение абсолютного спирта. Безводный этиловый спирт требуется для некоторых демонстрационных опытов по органической химии. В качестве исходного вещества берут спирт, содержащий наименьшее количество воды, например спирт-ректификат, содержащий 96% C_2H_5OH .

Так как остающиеся в ректификате 4% воды не могут быть отделены перегонкой (спирт и вода в этом соотношении образуют азеотропную смесь с постоянной точкой кипения и перегоняются одновременно как индивидуальное вещество), то для окончательного удаления воды пользуются химическим способом. Спирт обрабатывают веществами, реагирующими с водой, но не действующими на спирт. Образующиеся при этом продукты реакции должны легко отделяться от спирта. Чаще всего пользуются для этой цели водоотнимающимися средствами. Очевидно, что применение концентрированной серной кислоты для этой цели исключено, так как она взаимодействует не только с водой, но и со спиртом. Непригоден и гранулированный хлорид кальция, так как он реагирует со спиртом, давая нелетучее соединение $3CaCl_2 \cdot C_2H_5OH$. Для обезвоживания спирта применяют свежеприготовленную негашеную известь CaO .

В колбу со спиртом насыпают извести столько, чтобы она касалась поверхности жидкости. Закрывают колбу резиновой пробкой, встряхивают смесь в течение нескольких минут и оставляют до следующего дня. После этого из смеси отгоняют спирт в приемник, предохраняемый от атмосферной влаги хлоркальциевой трубкой.

Обезвоживание можно провести быстрее, если на один объем спирта взять примерно $1/5$ объема извести, смесь прокипятить в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником и после этого сразу произвести отгонку.

Почти безводный спирт можно получить, настаивая его с прокаленным медным купоросом. Через несколько дней спирт декантируют с сульфата меди и обрабатывают второй порцией этой же соли. Если после этого сульфат меди не синее, спирт отгоняют. Образовавшийся продукт оказывается пригодным для школьных опытов, требующих безводного спирта.

Спирт — растворитель.

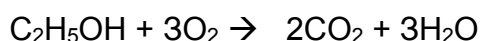
а). Приготовление лака. Наливают в пробирку 1/4 ее объема спирта и растворяют в нем 2—3 г какой-либо смолы. Для быстрого растворения пробирку можно подогреть в стаканчике с горячей водой. Получившийся лак можно подкрасить какой-нибудь краской. С помощью ватки слой лака наносят на гладкую поверхность дерева.

б). Приготовление йодной тинктуры. В две пробирки помещают равные количества измельченного йода; в одну пробирку приливают воду, а в другую столько же спирта.

Наблюдается быстрое растворение йода в спирте и плохая растворимость его в воде. Полученный спиртовой раствор йода может быть использован в школьной аптечке.

В пробирку с йодом и водой бросают несколько кристалликов йодида калия и смесь встряхивают. Наблюдается растворение йода.

Горение спирта. Спирт воспламеняется не только при поджигании, но и при действии ряда энергичных окислителей. Горение спирта выражается уравнением:



Приводимые ниже опыты свидетельствуют одновременно о сравнительно легкой окисляемости спирта.

а) Спирт, налитый в фарфоровую чашку, поджигают лучинкой; он горит бледно-голубым пламенем. Тушат пламя, покрывая чашку стеклом.

б) На металлическую пластинку помещают кристаллы оксида хрома (VI) CrO_3 и с небольшой высоты опускают на них из пипетки несколько капель спирта. Спирт вспыхивает. При этом оксид хрома(VI) превращается в зеленый оксид хрома (III).

в) На фарфоровой пластинке к небольшому количеству измельченного перманганата калия добавляют концентрированную серную кислоты столько, чтобы получилась густая кашица. На образовавшийся оксид марганца (VII) капают несколько капель спирта. Спирт вспыхивает.

Обнаружение спирта в вине или пиве. В круглодонную колбу наливают 50—100 мл пива или вина, колбу закрывают пробкой с вертикальной стеклянной трубкой. Нагревают колбу до кипения и

через некоторое время поджигают пары спирта у верхнего конца трубки. Пиво предварительно должно быть хорошо взболтано для удаления углекислого газа, иначе при нагревании будет происходить сильное вспенивание.

Взаимодействие спирта с натрием. Реакция спирта с натрием — это первый опыт, показывающий резкое отличие химических свойств спирта от свойств предельных углеводородов. Назначение опыта: ознакомить учащихся с характерной для спиртов реакцией и продуктами, получающимися при этом.

В маленькую пробирку с 1—2 мл абсолютного спирта бросают 2-3 маленьких кусочка натрия. Наблюдают выделение газа. Пробирку закрывают пробкой с маленькой стеклянной трубочкой, конец которой оттянут. Выждав некоторое время, пока будет вытеснен из пробирки воздух, поджигают выделяющийся газ — водород.

После того как весь натрий прореагирует, пробирку охлаждают в стакане с водой. При охлаждении выпадает осадок алкоголята натрия. Если алкоголята не выделяется, раствор выливают в фарфоровую чашечку и осторожно выпаривают над пламенем спиртовки непрореагировавший спирт. Если, наоборот, натрий прореагировал не полностью, избыток его удаляют или заставляют прореагировать, добавляя немного спирта.

К алкоголяту натрия добавляют немного воды и 1—2 капли раствора фенолфталеина. Индикатор показывает щелочную реакцию. Обращают внимание учащихся на то, что для правильных выводов спирт должен быть безводным и что натрий должен прореагировать со спиртом полностью.

Если опыт ставится в большем масштабе, то выделение водорода дополнительно доказывается появлением паров воды при горении его под сухим стаканом.

Дегидратация этанола. Структурная формула этанола может быть подтверждена при изучении его дегидратации, идущей с образованием этилена. В качестве катализатора для реакции лучше взять оксид алюминия, так как серная кислота, поглощая воду, не даст возможности ее обнаружить.

Собирают прибор, как показано на рис. 21. В фарфоровую или железную трубку насыпают оксид алюминия Al_2O_3 , в делительную воронку наливают абсолютный спирт, в маленькую колбочку с отводной трубкой помещают обезвоженный сульфат меди. Нагревания до необходимой температуры можно достичь с помощью нескольких горелок.

Когда трубка с катализатором будет нагрета, пускают спирт по

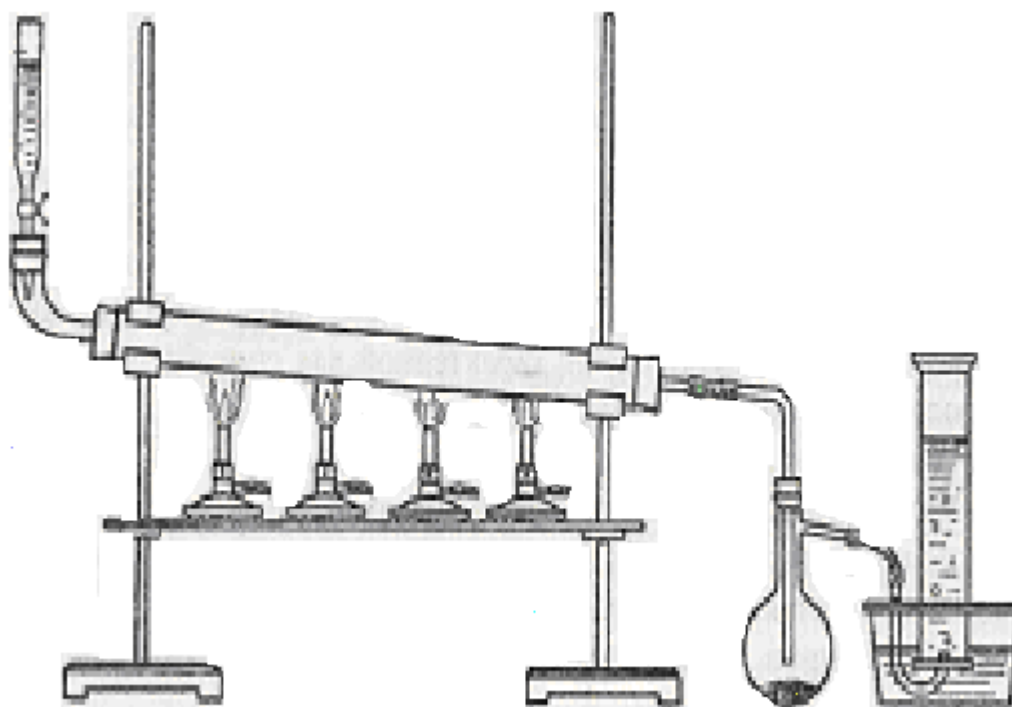
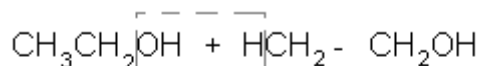


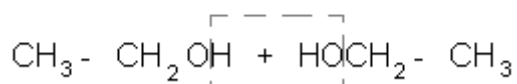
Рис. 21. Обнаружение воды при получении этилена из этанола

1 капле в секунду. Образующаяся вода не может остаться в нагретой трубке и в виде паров поступает в колбу, где конденсируется и образует с сульфатом меди синие кристаллики медного купороса. В цилиндре после вытеснения из прибора воздуха собирают этилен и затем проводят с ним одну из характерных реакций.

Для подтверждения структурной формулы спирта важно установить, что образование молекулы воды происходит за счет одной, а не двух молекул спирта. Можно было бы предположить, что вода отщепляется по схеме:



или



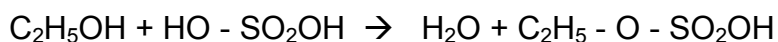
и образуются вещества без двойных связей в молекулах. Однако изучение собранного газа не оставляет сомнений, что он представляет собой непредельное соединение, т.е. что молекула воды отщепилась от одной молекулы спирта:



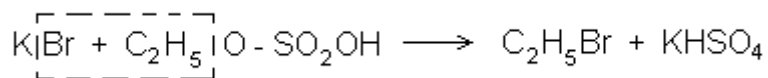
Взаимодействие спирта с бромоводородом. Бромистоводородной кислотой школьные лаборатории обычно не располагают, поэтому в данном опыте получают бромоводород непосредственно в том сосуде, где должна пройти его реакция со спиртом. Исходными веществами являются: спирт, бромид калия и концентрированная серная кислота.

Учителю, однако, следует иметь в виду, что всякий раз, когда в

смеси содержатся спирт и серная кислота, прежде всего идет реакция между ними с образованием этилсерной кислоты:



которая и вступает в дальнейшие реакции. В данном случае она реагирует с бромидом калия:



Собирают типовой прибор для перегонки жидкостей и в колбу помещают смесь, состоящую из 10 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл этанола, происходит образование этилсерной кислоты. Охладив колбу, добавляют 10 мл воды и 5-7 г бромида калия. Колбу закрывают пробкой и нагревают на сильном пламени через асбестовую сетку. Для большего выхода продукта необходимо применение водяного холодильника (температура кипения $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ $38,4^\circ\text{C}$). С этой же целью в приемник наливают холодную воду и даже помещают несколько кусочков льда и ставят приемник в сосуд с водой и льдом.

Капли тяжелого бромэтана при перегонке падают на дно. Внизу образуется слой маслянистой жидкости. Опыт прекращают, когда отогнано необходимое количество вещества, для чего вначале убирают приемник, а затем тушат горелку. Бромэтан может быть показан классу под водой. Параллельно демонстрируется чистый образец. Извлечение и очистка продукта производится на внеклассных занятиях; полученный бромэтан демонстрируют при опросе на следующем уроке.

Для извлечения чистого вещества бромэтан отделяют с помощью делительной воронки, затем добавляют к нему двойное количество воды, взбалтывают, чтобы в ней растворились перегнавшиеся спирт, кислоты и различные продукты разложения, снова отделяют водный слой и сушат от остатков воды несколькими кусочками хлорида кальция. После этого бромэтан становится совершенно прозрачным и бесцветным.

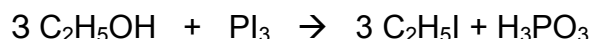
В химическом кружке чистый бромэтан может быть получен в значительно большем количестве для демонстрационной коллекции и целого ряда опытов с ним (например, для синтеза углеводов).

Получение иодэтана. Иодэтан легко образуется при непосредственном воздействии иодоводорода на спирт. Для этого не требуется даже присутствия водоотнимающего средства. Достаточно прокипятить в колбе с обратным холодильником смесь спирта с концентрированной иодистоводородной кислотой в отношении примерно 1: 3 и затем разбавить водой, чтобы внизу выделился слой иодэтана.

Можно получить иодэтан и насыщением спирта газообразным иодоводородом .

Отсутствие иодистоводородной кислоты в школе прежде всего наводит на мысль получать иодэтан методом, аналогичным получению бромэтана. Однако, как известно, при взаимодействии иодида калия или натрия с концентрированной серной кислотой образующийся иодоводород легко окисляется, что делает этот способ практически неприемлемым.

Иодэтан чаще всего получают взаимодействием спирта с иодидом фосфора (III). В качестве исходных веществ для реакции берут спирт, иод и фосфор. Два последних вещества реагируют, образуя P₁₃, который сразу же взаимодействует со спиртом.



В круглодонную колбу наливают 15 мл этанола и помещают 2 г красного фосфора, высушенного в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Затем частями добавляют 18—20 г йода, закрывая после каждого прибавления колбу пробкой с вертикальной трубкой-холодильником и тщательно взбалтывая. Иод вносят частями для того, чтобы реакция не шла слишком бурно. Если смесь сильно разогревается, колбу охлаждают в холодной воде. Чтобы смесь имела жидкую консистенцию и хорошо перемешивалась при встряхивании, берется избыток спирта по отношению к теоретическому.

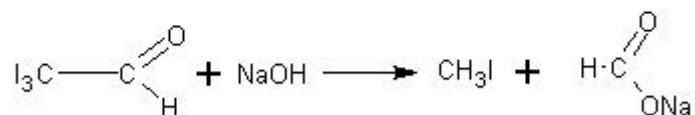
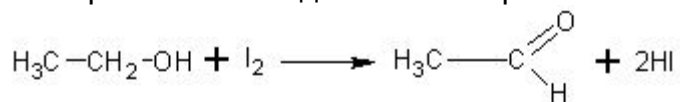
После того как весь иод внесен, колбу закрывают пробкой с вертикальной трубкой и нагревают в течение 20-30 мин на водяной бане. Затем, присоединив вместо трубки обычный нисходящий холодильник, отгоняют иодэтан.

Собирающийся в приемнике иодэтан оказывается окрашенным йодом, частично улетучивающимся при перегонке, и содержит примесь спирта. Очищают дистиллят от примеси йода, добавляя по каплям раствор едкого натра до исчезновения бурой окраски. Гидроксид натрия реагирует с йодом:



Водный слой удаляют с помощью делительной воронки. Для окончательного удаления продуктов реакции йода со щелочью и спиртом иодэтан промывают еще раз водой и наконец сушат гранулированным хлоридом кальция. Собранный продукт может быть взвешен и таким образом определен выход вещества.

Качественная реакция на спирт. Чувствительной реакцией на этиловый спирт (хотя и недостаточно специфичной) является так называемая иодоформная проба: образование характерного желтого осадка йодоформа при действии на спирт йода и щелочи. При этом последовательно протекают следующие реакции:



или суммарно:



Таким способом удастся установить наличие спирта в воде даже при концентрации 0,05%.

Знание иодоформной реакции (хотя бы по внешним проявлениям, без химизма процесса) помогает при изучении спирта и дает возможность поставить целый ряд интересных опытов с ним (например, получение спирта гидратацией этилена по А.М.Бутлерову).

1. В пробирку с исследуемой жидкостью бросают очень немного (1-2 кристаллика) истолченного йода или приливают 1—2 мл раствора его в иодиде калия. Смесь нагревают и приливают понемногу раствор едкого натра до обесцвечивания избытка йода. При охлаждении выпадают кристаллы йодоформа.

При малой концентрации спирта ясно ощущается лишь запах йодоформа, а кристаллы образуются после более или менее длительного стояния (например, на следующий день).

2. Когда подобный опыт нужно поставить не с целью качественного определения спирта, а для получения значительных количеств йодоформа, то его видоизменяют следующим образом. В колбу наливают 20 мл спирта, 80 мл воды, добавляют 15 г поташа и столько же растертого йода. Смесь взбалтывают и нагревают на водяной бане до исчезновения окраски йода. После того как начнут выпадать кристаллы, колбу оставляют стоять до охлаждения, после чего отделяют кристаллы и промывают их декантацией, стараясь быстрее закончить работу вследствие неприятного запаха йодоформа.

Получение этилового спирта из бромэтана. Демонстрация этого опыта показывает генетическую связь между различными классами органических соединений, именно переход от предельных уг-лсиодородов через галогенопроизводные к спиртам. К сожалению, опыт, который давал бы возможность непосредственно обнаружить появление спирта, требует много времени и поэтому, начатый на уроке, он может быть закончен лишь на следующем занятии. Опыт может быть также поставлен в кружке; в таком случае доступно будет выделение полученного продукта.

В небольшую колбу помешают 4—5 мл бромэтана и 20 мл водного раствора гидроксида калия. Колбу закрывают пробкой с обратным водяным холодильником и смесь кипятят на масляной бане в течение нескольких часов, пока жидкость не станет совершенно однородной. Это будет означать, что бромэтан (нерастворимый в воде) полностью прореагировал.

Из реакционной смеси отгоняют часть жидкости и производят иодоформную реакцию.

Получение этилового спита брожением сахара. В данной теме учащиеся знакомятся с брожением, как способом получения этанола. В дальнейшем, при изучении углеводов, они узнают, что брожение — это лишь одно из звеньев в процессе получения спирта из полисахаридов — крахмала и клетчатки.

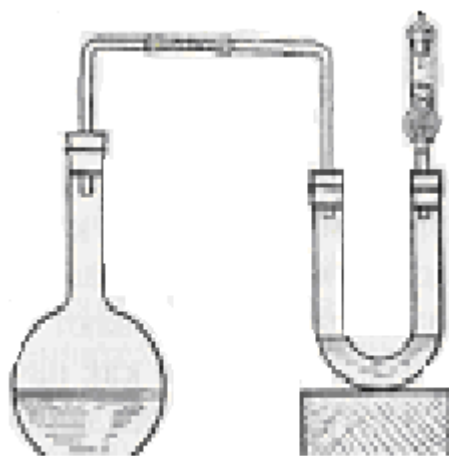


Рис. 22. Брожение сахара

В плоскодонную колбу (рис. 22) наливают раствор 20 г обычного сахара или глюкозы в 100 г воды. Туда же вносят 3-4 г растертых с водой дрожжей (хорошо взять пивные дрожжи). Колбу закрывают пробкой с отводной трубкой, соединенной в свою очередь с U-образной трубкой, содержащей прозрачную (свежепрофильтрованную) известковую или баритовую воду. Ко второму колену U-образной трубки присоединяют хлоркальцевую трубку с натронной известью.

Колбу подогревают на водяной бане до 30—35^аС. Начинается процесс брожения, о котором судят по выделению пузырьков газа и помутнению раствора в U-образной трубке.

На уроке может быть констатировано лишь образование углекислого газа при брожении. Чтобы в растворе образовалось заметное количество спирта, прибор

оставляют до следующего занятия в теплом месте (например, вблизи батареи отопления или печки), учащиеся ведут за ним наблюдение. Перегрев отрицательно сказывается на процессе брожения, поэтому не следует допускать повышения температуры выше указанной.

На следующем уроке к колбе присоединяют холодильник и отгоняют небольшое количество жидкости. В дистилляте доказывают наличие спирта иодоформной реакцией.

U-образную трубку промывают раствором соляной кислоты от осадка карбоната.

Получение этанола из этилена в присутствии серной кислоты.

Получение этилового спирта из этилена было подробно изучено А.М. Бутлеровым. Он получал этанол гидратацией этилена в присутствии того же катализатора — концентрированной серной кислоты, который применяется и для обратной реакции — получения этилена из спирта. А.М.Бутлеров показал, что эта реакция является общей для получения спиртов из непредельных углеводородов, и предсказал ее промышленное значение.

Сейчас реакция гидратации непредельных углеводородов широко используется в промышленности для получения различных спиртов.

В связи с необходимостью замены пищевого сырья и утилизации газов крекинга нефти этанол в больших количествах получают из этилена.

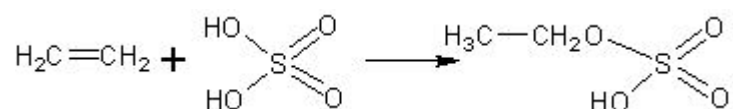
Демонстрация этого способа в классе важна, таким образом, с трех точек зрения: учащиеся знакомятся с одной из важных экспериментальных работ нашего гениального соотечественника, получают частичное представление о путях развития современной промышленности органической химии и знакомятся с влиянием условий на направление реакции в ту или иную сторону.

Можно считать демонстрацию этого способа получения спирта в данной части курса более целесообразной, чем демонстрацию получения спирта брожением крахмала. В химизме процессов гидролиза и брожения, даже в элементарной форме, разобраться учащимся до изучения углеводов чрезвычайно трудно, химизм же гидратации этилена довольно прост. Кроме того, предлагаемый опыт способствует установлению связи с ранее изученным материалом и закреплению знаний о химических свойствах непредельных углеводородов.

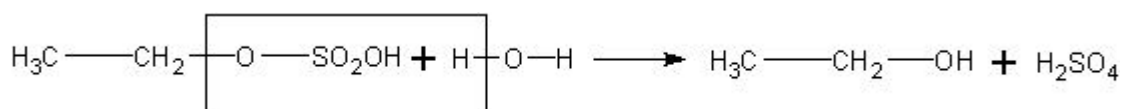
Единственная методическая трудность при постановке опыта состоит в том, что при кратковременности демонстрации не удастся получить значительного количества этилового спирта и доказывать образование его приходится только иодоформной реакцией.

В промышленности этиловый спирт получают из этилена без применения серной кислоты путем прямой гидратации этилена водяным паром в присутствии ортофосфорной кислоты как катализатора.

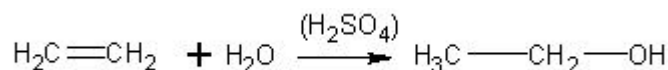
Опыт сернокислотной гидратации, в соответствии с промышленным его осуществлением, состоит из двух частей. Сначала растворяют этилен в концентрированной серной кислоте, при этом образуется моноэтиловый эфир серной кислоты.



Затем растров разбавляют водой, при этом образуется этанол и освобождается серная кислота:



Понятно, что при изучении этого процесса в классе дается лишь суммарное уравнение реакции:



Серная кислота рассматривается как растворитель этилена и катализатор реакции (без указания механизма каталитического действия).

Лабораторная установка для проведения опыта чрезвычайно проста (рис. 23). Основную часть ее составляет прибор для получения этилена. Этилен следует пропустить через промывные склянки, чтобы спирт из колбы не попал в серную кислоту, где будет получаться спирт из этилена.

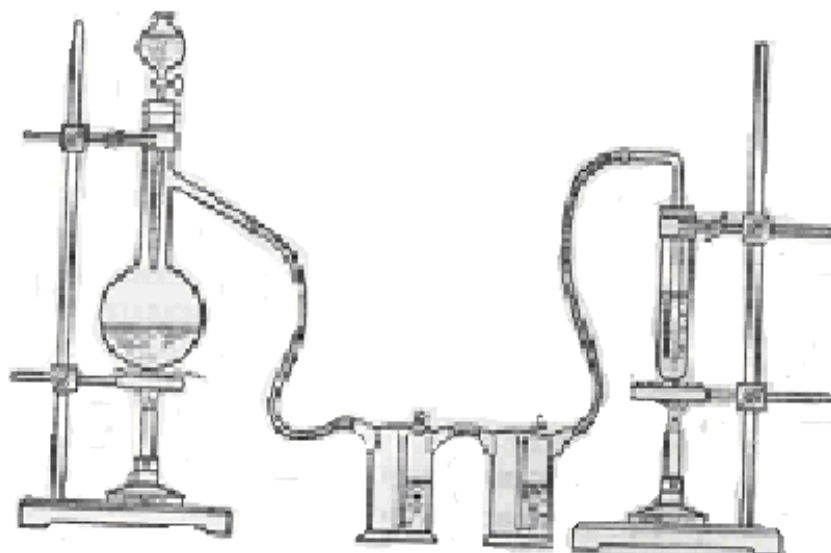


Рис. 23. Получение этилового спирта гидратацией этилена

В колбу наливают смесь этанола с концентрированной серной кислотой и насыпают немного фарфоровой крошки (см. получение этилена, с. 46). Капельную воронку заполняют такой же смесью на случай, если выделение этилена в колбе быстро прекратится. К колбе присоединяют одну или две промывалки с серной кислотой для удержания паров спирта и пробирку или небольшую колбочку с концентрированной серной кислотой для поглощения этилена.

В промышленности этилен пропускают в серную кислоту под давлением в 10 ат и при нагревании до 70°C. В школьных условиях, преследуя чисто качественные, а не количественные цели опыт удастся провести без применения давления.

Когда прибор собран и проверен, начинают нагревать колбу со спиртом и серной кислотой, чтобы установился равномерный ток газа. Одновременно нагревают пробирку с кислотой для поглощения этилена (примерно до 70—80°C). Во время опыта надо следить, чтобы кислоту из пробирки не перебросило в промывалку. Поэтому, если будет замечено падение давления этилена, сразу же вынимают трубку из пробирки, после чего добавляют в колбу смесь из воронки и затем снова опускают трубку. Примерно через 10 мин пропускания газа опыт прекращают. При этом сперва вынимают трубку из пробирки и только после этого прекращают нагревание.

Полученный раствор этилена в кислоте выливают понемногу в перегонную колбу, содержащую около 100 мл воды, все время охлаждая колбу в токе холодной воды, чтобы избежать потери спирта. Когда весь раствор прилит, насыпают в колбу немного фарфоровой крошки, закрывают колбу пробкой, присоединяют холодильник и в приемник отгоняют несколько миллилитров жидкости, содержащей спирт, который обнаруживают иодоформной реакцией (с. 81). Раствор кислоты годен для использования при других опытах.

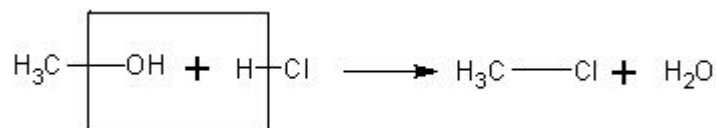
Опыт удастся только с очень концентрированной серной кислотой или олеумом.

МЕТАНОЛ

Ряд опытов с метанолом может быть поставлен по аналогии с вышеописанным, при этом нет необходимости воспроизводить опыты в том объеме, как они ставятся при изучении этанола.

Поэтому здесь описываются опыты, характеризующие лишь некоторые особенности самого метанола.

Взаимодействие метанола с хлороводородом. Очень легко и быстро можно получить хлорметан по реакции:



Демонстрация этого опыта подтверждает наличие гидроксильной группы в молекуле метанола. Хлорметан представляет собой газ и может быть обнаружен по цвету пламени.

1. В маленькую колбочку или пробирку с отводной трубкой наливают по 1-2 мл метанола, концентрированной соляной кислоты и концентрированной серной кислоты. При несильном нагревании смеси образуется газ, который после вытеснения воздуха собирают в цилиндр или пробирку над водой и поджигают. Хлорметан горит характерным зеленым пламенем, газ можно также поджечь у отводной трубки. Хлорметан не следует выпускать в лабораторию, так как он ядовит.

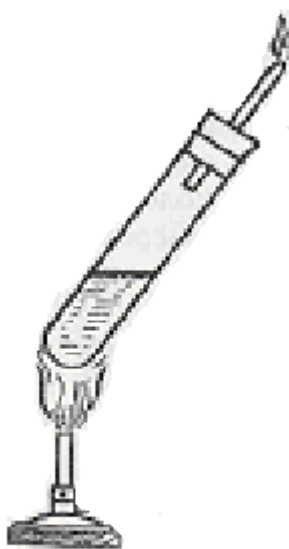
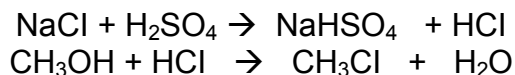


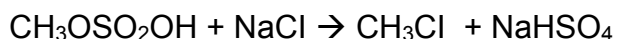
Рис. 24. Получение хлорметана

2. В пробирку (рис. 24) наливают по 1 мл метанола и концентрированной серной кислоты и добавляют немного (на кончике ножа) прокаленной поваренной соли. Колбочку закрывают пробкой со стеклянной трубкой. При слабом нагревании образуется Хлорметан, который поджигают у отводной трубки. При внесении в пламя стеклянного или фарфорового предмета образуется копоть, что свидетельствует о горении органического вещества.

По аналогии с образованием бромэтана уравнение реакции для простоты можно представить в следующем виде:



На самом деле реакция идет через образование метилсерной кислоты $\text{CH}_3-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$, которая затем реагирует с хлоридом натрия, образуя Хлорметан и гидросульфат натрия:



Получение метанола при сухой перегонке дерева. Получение спирта по этому способу состоит из двух частей:

а) сухой перегонки дерева с целью получения дегтярной воды (наряду с углем, дегтем и газом) и б) выделения метанола из дегтярной воды.

Сухую перегонку дерева проводят в круглодонной термостойкой колбе с отводом (рис. 25). В колбу помещают сухие опилки и

стружку и нагревают сначала осторожно, а потом все сильнее и сильнее до тех пор, пока наблюдается обугливание дерева и образование жидких и газообразных продуктов. Приемник для дегтя и дегтярной воды ставят на ледяную воду, а выделяющиеся газы собирают путем вытеснения воды из пробирки.

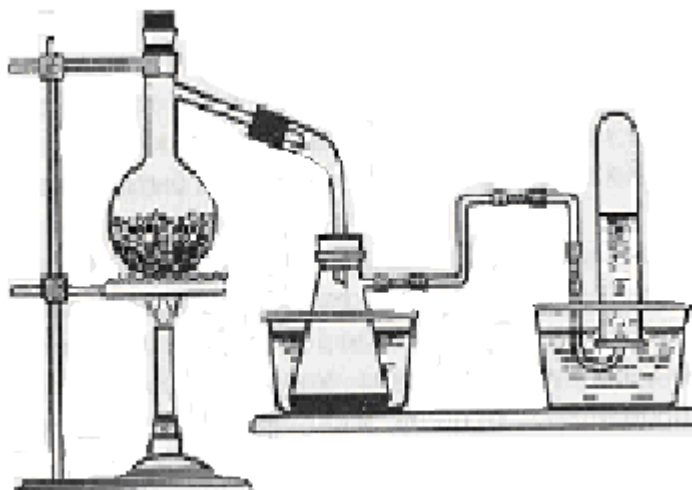


Рис. 25. Сухая перегонка дерева

Когда будет получено достаточное для демонстрации количество жидкости, опыт прекращают. При этом обращают внимание учащихся на расслоение жидкости (внизу — водный слой, сверху — деготь). С помощью делительной воронки отделяют водный слой и лакмусовой бумажкой обнаруживают присутствие кислоты.

Газообразные продукты сухой перегонки дерева собирают в два сосуда (цилиндры или пробирки). Затем в одном из них поджигают газ, который горит синеватым пламенем, а в другой приливают известковую воду для обнаружения углекислого газа в продуктах перегонки.

Для доказательства присутствия метанола в дегтярной воде уксусную кислоту нейтрализуют избытком гидроксида кальция (лакмус!) и, когда кислота будет связана, нагревают жидкость до кипения в пробирке с отводной трубкой. При поджигании пары метанола горят голубоватым пламенем. Уксусную кислоту превращают в соль с той целью, чтобы она не улетучивалась с метанолом и не мешала распознаванию его по характеру пламени. Эта операция не усложняет понимания учащимися опыта, так как понятие о нейтрализации кислот они имеют. Присутствием ацетона в дегтярной воде при этом опыте можно пренебречь.

Для извлечения метанола берут по возможности большое количество дегтярной воды (например, 100 мл), нейтрализуют ее неболь-

шими порциями мела или известковым молоком, как было указано в предыдущем опыте, и фильтруют. Фильтрат помещают в перегонную колбу, закрывают колбу пробкой с термометром, присоединяют прямой водяной холодильник и отгоняют на водяной бане фракцию до 70—75°C. Метанол получается при этом с примесью воды и ацетона. Ацетон неизбежно летит со спиртом, так как точки кипения их близки (у метанола 65°C, у ацетона 56°C).

Сравнение свойств одноатомных спиртов. Обладая сходными химическими свойствами и составляя один гомологический ряд, предельные одноатомные спирты различаются по физическим свойствам и характеру горения. Это может быть легко показано на опытах.

а) В одинаковые цилиндры или демонстрационные пробирки наливают по 50 мл воды, подкрашенной перманганатом или бихроматом калия и добавляют по 10 мл спиртов, имеющихся в лаборатории, например, метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, 2-метилпропанол-1-2, бутанол, изобутанол и т.д. Энергично встряхивают содержимое цилиндров и дают жидкостям отстояться. Наблюдают, что первые гомологи растворились в воде полностью, бутанол растворяется частично, а другие не растворяются.

б) В небольшие тигли или фарфоровые чашечки наливают спирты в той же последовательности и поджигают. Наблюдают, что с увеличением молекулярного веса и содержания углерода в спиртах светимость пламени возрастает; высшие спирты горят коптящим пламенем. Тушат пламя, покрывая тигли крышками или стеклянными пластинками.

в) В пробирки или химические стаканчики наливают одинаковые количества различных спиртов и помещают небольшие кусочки металлического натрия. Сравнивают скорость выделения водорода в этих случаях.

ГЛИЦЕРИН

Цель опытов с глицерином — ознакомить учащихся с теми свойствами, которые обуславливают применение этого вещества в повседневной жизни, и показать, что глицерин является многоатомным спиртом (имеет как общие с одноатомными спиртами реакции, так и отличные от них).

Растворимость глицерина в воде. В демонстрационную пробирку (или небольшой цилиндр) наливают 5—7 мл глицерина и сверху по стенке прибавляют такой же объем подкрашенной (например, фуксином) воды. При встряхивании жидкость становится однородной и окрашивается равномерно.

Понижение точки замерзания водных растворов глицерина. Водные растворы глицерина (и этиленгликоля) применяются в качестве незамерзающих жидкостей для охлаждения моторов автомашин и самолетов.

а) Пробирку с полученным в предыдущем опыте водным раствором глицерина помещают в охладительную смесь (лед с поваренной солью). Одновременно в смесь помещают пробирку с водой. Через несколько минут убеждаются в том, что вода в пробирке замерзла, раствор же глицерина остался жидким.

б) Ученики могут провести исследование и определить: при каком процентном содержании глицерина в воде раствор перестает замерзать на улице в зимнее время.

Для этого готовят растворы следующих концентраций: 5%, 10%, 15%, 20% и т.д. — выставляют их на улицу в «мягкий» зимний день и затем в морозный. Отмечают температуру воздуха и устанавливают, начиная с какой концентрации растворы глицерина при данной температуре не замерзают.

Гигроскопичность глицерина. Свойство глицерина поглощать влагу и тем самым увлажнять предметы используется, например, для смягчения кожи.

На лист фильтровальной бумаги наносят несколько капель глицерина. На другой лист наносят столько же капель воды. К концу урока убеждаются, что бумага с водой высохла, а бумага с глицерином стала еще более влажной.

Горение глицерина. Демонстрация этого опыта важна тем, что позволяет устранить встречающееся иногда у учащихся неверное представление, будто с увеличением числа атомов углерода в молекуле органического вещества непременно возрастает светимость пламени. Это заключение у них появляется из сопоставления горения метана и этилена. Глицерин содержит три атома углерода в молекуле и тем не менее горит почти бесцветным пламенем, так как он богат кислородом и в процентном отношении содержит углерода меньше, чем этилен.

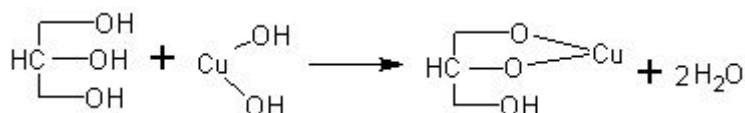
В небольшой пробирке или в тигельке нагревают до кипения 1 мл глицерина и поджигают выделяющиеся пары. Они горят почти бесцветным пламенем. Может оказаться, что глицерин сразу не загорается из-за присутствия в нем воды; в таком случае он должен быть предварительно обезвожен интенсивным нагреванием.

Реакция глицерина с натрием. Опыт демонстрирует общность свойств глицерина со спиртами.

В пробирку с 1—2 мл глицерина бросают очищенный кусочек натрия величиной с горошину. Пробирку слегка подогревают. Реакция идет вначале медленно, затем все более энергично.

Поджигают выделяющийся водород. Обычно под конец происходит обугливание глицерина.

Реакция с гидроксидом меди. С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле вещества возрастает подвижность атомов водорода, т.е. увеличиваются кислотные свойства. Поэтому атомы водорода могут замещаться не только на активные щелочные металлы. Так, например, многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидом меди (уравнение приведено в упрощенном виде):



В демонстрационной пробирке (цилиндре, химическом стакане) получают гидроксид меди, добавляя к 4-5 мл раствора медного купороса раствор щелочи до полного осаждения гидроксида. Для успеха опыта щелочь должна быть непременно в избытке, поэтому, ставя опыт, учитель должен соотнести концентрации имеющихся растворов.

Осадок взбалтывают и половину его переносят в другую пробирку. К одной порции добавляют глицерин, пока при взбалтывании осадок гидроксида не исчезнет и не образуется темно-синий раствор. Сравнивают окраску раствора с окраской осадка гидроксида в другой пробирке.

Реакция с гидроксидом меди считается качественной реакцией на многоатомные спирты.

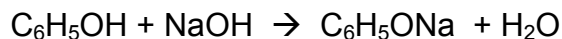
ФЕНОЛ

В данном разделе наиболее существенными являются опыты, показывающие растворимость фенола в щелочи, дезинфицирующее действие его и характер взаимного влияния атомов в молекуле фенола.

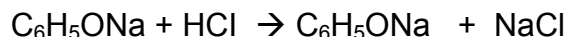
Растворимость фенола в воде и щелочах. В пробирку с несколькими кристалликами фенола приливают 2-3 мл воды. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают. Убеждаются, что фенол не полностью растворился в воде и образовал непрозрачную эмульсию. Дают эмульсии отстояться, жидкость расслаивается: внизу образуется раствор воды в феноле, вверху — раствор фенола в воде.

Содержимое пробирки снова взбалтывают и к эмульсии фено-

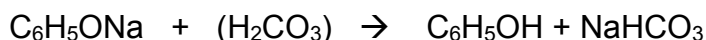
ла прибавляют по каплям раствор щелочи. Раствор становится прозрачным, так как образующийся фенолят растворим в воде:



В этой реакции фенол проявляет кислотные свойства. Это подтверждается и тем, что при действии кислот (добавляют по каплям соляную кислоту) фенол снова выделяется из раствора:



Фенол — слабая кислота. Для приблизительного определения силы кислоты достаточно установить, какими кислотами она может вытесняться из солей. Фенол слабее угольной кислоты, поэтому при действии угольной кислоты на фенолят натрия образуется фенол:

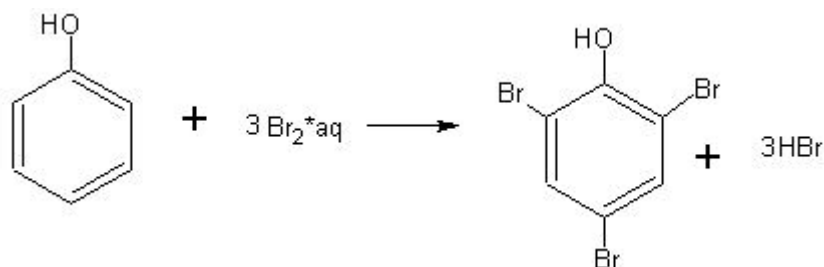


Раствор фенолята натрия получают, прибавляя раствор щелочи к эмульсии фенола (избегать избытка щелочи!). Далее в него пропускают углекислый газ из аппарата Киппа. Образуется муть вследствие выделения свободного фенола.

Реакция фенола с бромной водой. Опыты, на которых можно развить идею о взаимном влиянии атомов в молекулах, имеют большое воспитательное значение. Взаимное влияние атомов можно рассмотреть на примере фенола после ознакомления с его кислотными свойствами.

Большая в сравнении со спиртами подвижность гидроксильного атома водорода в молекуле фенола (реакция со щелочью) обусловлена влиянием на гидроксильную группу соединенного с ней бензольного кольца. Гидроксильная группа в свою очередь влияет на бензольное ядро, ослабляя в орто- и пара-положениях связи атомов водорода с атомами углерода, вследствие чего атомы водорода значительно легче, чем в бензоле, замещаются атомами брома. Бензол, как известно, не реагирует с бромной водой (реагирует с чистым бромом в присутствии железа), фенол же легко реагирует с бромной водой, сразу замещая на бром три атома водорода в своей молекуле.

В демонстрационную пробирку берут немного (на кончике ножа) фенола и добавляют воды столько, чтобы при взбалтывании получился раствор (а не эмульсия) фенола. Далее прибавляют насыщенную бромную воду. Сначала образуется белая муть, а затем осадок трибромфенола:



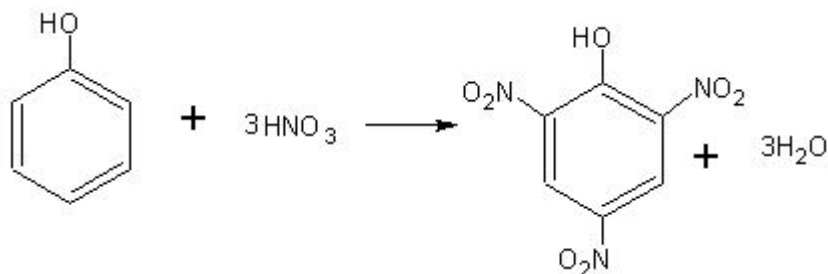
Трибромфенол обладает устойчивым неприятным запахом, поэтому надо остерегаться попадания его на руки и одежду.

Качественная реакция фенола. Характерной качественной реакцией на фенолы является взаимодействие с хлоридом железа(III). К разбавленному раствору (не эмульсии!) фенола добавляют несколько капель раствора хлорида железа FeCl_3 . Жидкость окрашивается в темно-фиолетовый цвет (белый экран!).
Дезинфицирующее действие фенола. Дезинфицирующее действие фенола основано на том, что он свертывает белок, чем прекращает жизнедеятельность бактерий.

Это действие наблюдают, прибавляя к небольшому количеству раствора куриного яйца в пробирке расплавленный фенол и взбалтывая смесь.

Следует указать учащимся, что этим же свойством фенола обуславливается появление белых пятен на коже рук при неосторожном обращении с ним.

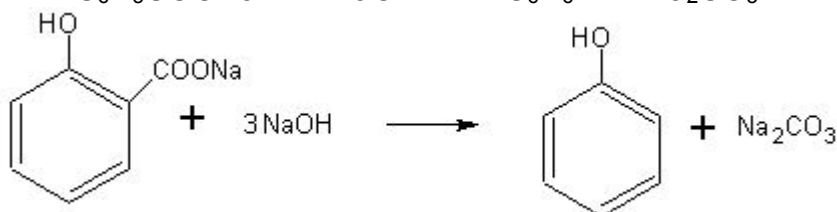
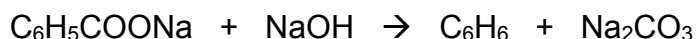
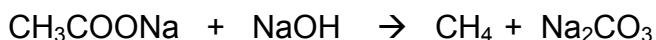
Нитрование фенола. При нитровании фенола образуется тринитрофенол — пикриновая кислота:



К 3 мл концентрированной азотной кислоты в пробирке приливают 1 мл (не больше) воды и в разбавленную, таким образом кислоту вносят по каплям 0,5 мл расплавленного фенола. Полученную смесь взбалтывают и нагревают до кипения. При последующем охлаждении образуются красивые желтые кристаллы пикриновой кислоты.

Получение фенола из салициловой кислоты. Способы получения фенола не рассматриваются в школьном курсе химии. На внеклассных занятиях (лучше после изучения кислот) можно поставить опыт получения фенола из салициловой кислоты. Существует большая аналогия между получением метана, бензола и фенола при

взаимодействии соответствующих кислот или их солей со щелочью. Везде происходит образование карбоната и соответствующего углеводорода или его производного:



Для получения фенола можно воспользоваться салицилатом натрия или непосредственно салициловой кислотой. Эти вещества могут быть приобретены в аптеке.

В пробирку с отводной трубкой помещают смесь примерно одинаковых объемов салициловой кислоты, гидроксида натрия и оксида кальция. Смесь нагревают, опустив отводную трубку в известковую воду. Убеждаются в выделении углекислого газа. Затем отводную трубку опускают в сухую пробирку и отгоняют столько фенола, сколько позволяет исходное количество салициловой кислоты. Убеждаются в получении фенола по запаху и по реакции с раствором хлорида железа. Применять холодильник при этом, разумеется, нет необходимости.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры рассматриваются на уроках химии в общих чертах. Можно экспериментально ознакомить учащихся лишь с важнейшим представителем этого класса соединений — диэтиловым (серным) эфиром. Наибольшее значение здесь будут иметь опыты, иллюстрирующие некоторые физические свойства эфира и получение его из этанола. Лабораторные опыты с эфиром ставить не следует, так как пары его огнеопасны.

Низкая температура кипения эфира. Эфир является одной из жидкостей, обладающих низкой температурой кипения.

Нагревают в химическом стакане воду примерно до 50°C. В нагретую воду вносят пробирку с эфиром — эфир закипает. Одновременно можно внести пробирки с другими известными учащимся жидкостями (бензол, этанол) — кипение жидкостей не наступает.

Охлаждение при испарении эфира. Имея низкую температуру кипения, эфир оказывается чрезвычайно летучей жидкостью. На испарение его затрачивается много теплоты, вследствие чего происходит охлаждение окружающей среды. Испарение (и, следова-

тельно, охлаждение) может быть усилено при продувании воздуха через эфир.

а) На легкую деревянную пластинку ставят смоченный снизу водой тигелек, наливают в него 1 мл эфира и продувают через эфир воздух грушей. Тигелек примерзает к пластинке.

б) В пробирку (рис. 26) наливают 1—2 мл воды и помещают ее в стаканчик, где налит слой эфира в 1 см. Грушей продувают через эфир воздух. Вода в пробирке вскоре замерзает.

в) Продувают воздух через эфир, находящийся в пробирке, погруженной в воду. Вскоре пробирка снаружи покрывается ледяной корочкой.

Пары эфира тяжелее воздуха. По молекулярному весу эфира учащиеся находят, что пары эфира более чем в 2,5 раза тяжелее воздуха. Это свойство эфира, одновременно с его горючестью, может быть продемонстрировано рядом опытов.

а) К концу воронки без крана присоединяют загнутую вверх трубочку с оттянутым концом (рис. 27). В воронку кладут комочек ваты, смоченной эфиром. Через 2—3 сек поджигают пары эфира у отверстия трубки.

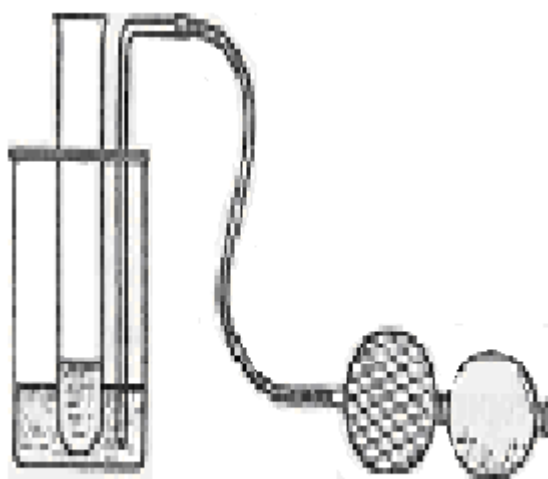


Рис. 26. Замерзание воды при испарении эфира



Рис. 27. Горение тяжелых паров эфира

б) В стеклянную банку вводят несколько капель эфира и затем пускают туда табачный дым. Пары эфира, окрашенные дымом, можно переливать, как жидкость, из сосуда в сосуд и даже налить на поверхность стола, где они будут стелиться тяжелым облаком.

Взаимная растворимость эфира и воды. В демонстрационной пробирке к 10 мл воды добавляют понемногу эфир. При взбалтывании первые порции эфира частично растворяются в воде, затем на

поверхности собирается избыток эфира. Добавляют его еще немного, смесь взбалтывают и дают отстояться. Жидкость разделяется на два слоя: нижний слой — раствор эфира в воде, верхний слой — раствор воды в эфире.

Разделяют растворы с помощью делительной воронки и доказывают наличие воды в эфире и эфира в воде. Бросают в эфирный слой порошок безводного сульфата меди, наблюдают образование медного купороса. Нагревают в пробирке водный слой и поджигают выделяющиеся пары; наблюдают горение эфира.

Эфир как растворитель. Эфир — хороший растворитель многих веществ, в частности жиров. Применение его в качестве растворителя ограничивается лишь его огнеопасностью. Опыты по растворению веществ эфиром могут быть поставлены аналогично опытам с другими растворителями. Учащимся предлагается самостоятельно удалить при помощи эфира жирное пятно с ткани.

Получение эфира из спирта. Получение диэтилового эфира интересно тем, что очень убедительно показывает учащимся влияние условий реакции на образование разных продуктов из одних и тех же исходных веществ. Этиловый спирт и концентрированная серная кислота при нагревании выше 140— 150°C дают преимущественно этилен (с. 46), при температуре ниже 140°C дают диэтиловый эфир.

На результат реакции оказывают влияние и относительные количества взятых веществ.

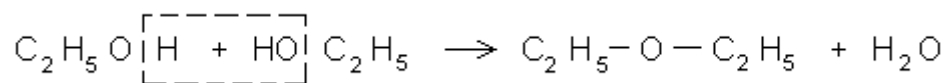
При получении эфира относительное количество спирта должно быть больше, чем при получении этилена. Это объясняется тем, что эфир образуется при действии на этилсерную кислоту дополнительного количества спирта:



тогда как этилен получается при разложении этилсерной кислоты:



Учащимся это может быть разъяснено так: при образовании молекулы этилена серная кислота отнимает воду от каждой молекулы спирта, а при образовании эфира она отнимает воду от каждой двух молекул спирта:



Опыт ведут так, чтобы вначале получить этилсерную кислоту, а затем к ней добавляют спирт и отгоняют эфир, нагревая жидкость не выше 140°C.

В небольшую колбу (рис. 28) наливают равные по объему ко-

личества спирта (ректификата) и концентрированной серной кислоты, что соответствует примерно эквимолекулярным соотношениям. В воронку наливают дополнительное количество спирта. В качестве приемника используют колбу Бунзена, которую ставят в сосуд со льдом и к боковой трубке его присоединяют длинную каучуковую трубку для отвода несконденсировавшихся паров эфира (под тягу или за окно).

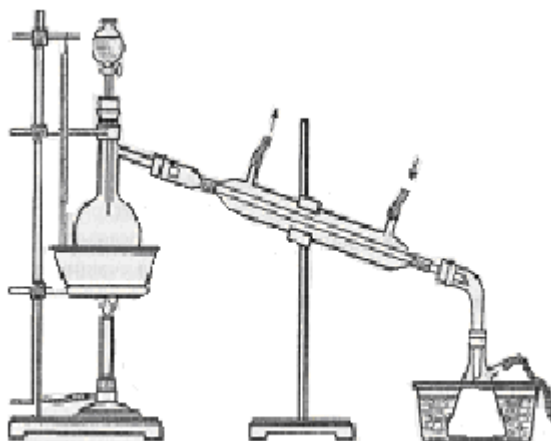


Рис. 28. Получение диэтилового эфира из спирта

Нагревают колбу на песчаной бане (песок должен быть нагрет заранее) до температуры 140°C и, когда начнет перегоняться эфир, добавляют понемногу из воронки этанол. Через холодильник должна идти сильная струя холодной воды. Опыт ведут до получения необходимого для демонстрации количества эфира. С эфиром неизбежно отгоняется некоторое количество спирта и воды. Чтобы эфир отмыть от спирта, дистиллят переносят в делительную воронку, добавляют к нему равный объем воды, содержимое воронки взбалтывают, дают жидкости отстояться, сливают нижний водный слой, а эфир переносят в пробирку и демонстрируют классу.

После удаления спирта эфир промывают слабым раствором щелочи, освобождаясь от кислот, затем снова промывают водой и сушат хлоридом кальция. Эти операции выполняют уже не на уроке.

Проверка чистоты эфира. Большое значение имеет ознакомление учащихся, хотя бы в процессе кружковой работы, с методами проверки чистоты реактивов. Наиболее просто это можно осуществить с диэтиловым эфиром. Как видно из способа получения, недостаточно чистый эфир может содержать воду, кислоту, спирт.

Чтобы убедиться, содержит ли эфир воду, кислоту или спирт, в пробу его бросают маленький кусочек очищенного натрия. При наличии воды выделяется водород.

Наличие кислоты можно установить, если к пробе эфира добавить небольшое количество воды, жидкости взболтать, спустить из делительной воронки нижний водный слой и испытать его лакмусовой бумажкой.

Для открытия спирта проводят иодоформную реакцию. К пробе эфира добавляют немного воды, 2—3 капли раствора йода в иодиде калия или кристаллики йода и хорошо взбалтывают смесь. Затем обесцвечивают раствор незначительным количеством щелочи и подогревают. При наличии спирта после охлаждения образуется запах, а затем появляются желтые кристаллики йодоформа.

Сравнение свойств диэтилового эфира и бутанола. При изучении спиртов и простых эфиров впервые появляется возможность ознакомиться практически со свойствами изомерных веществ и убедиться, что при одинаковом составе между ними могут быть существенные различия. Наиболее доступным для опытов примером будет изомерия диэтилового эфира и бутанола (или изобутанола), так как оба эти вещества представляют собой жидкости и довольно распространены в лабораториях.

а) В одну пробирку наливают сухого диэтилового эфира, в другую пробирку — примерно столько же бутанола и помещают в жидкости по кусочку натрия. Замечают, что натрий с эфиром не взаимодействует, со спиртом же реакция идет, и выделяется водород.

б) В две пробирки наливают по одинаковому количеству диэтилового эфира и бутанола (например, по 1 мл). Помещают пробирки в заранее подготовленный стакан с горячей водой (50-60°C). Эфир при таком нагревании закипает, и пары его могут быть подожжены; спирт не кипит и не образует горючих паров.

ГЛАВА VI

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

При изучении альдегидов учащиеся на опытах знакомятся со ступенчатым характером окисления органических веществ, с химизмом важных производственных процессов и с принципом получения синтетических смол.

Чтобы место альдегидов в ряду продуктов окисления углеводов было понятно учащимся, при составлении химических уравнений не следует избегать пользования названиями и формулами кислот, в которые альдегиды превращаются. Формулы кислот могут быть даны предварительно догматически; в дальнейшем учащиеся получают для них экспериментальное обоснование.

При изучении альдегидов больше всего опытов ставится с формальдегидом как веществом, наиболее доступным для школы и имеющим большое промышленное значение. В соответствии с этим в настоящей главе формальдегиду отведено основное место. Для уксусного альдегида рассматриваются лишь реакции получения. Кетоны специально не изучаются в школе; поэтому из них здесь взят лишь один представитель — ацетон, и опыты с ним даны преимущественно для внеклассной работы учащихся.

ФОРМАЛЬДЕГИД (МЕТАНАЛЬ)

План изучения этого вещества целесообразно построить так, чтобы сразу после ознакомления с физическими свойствами альдегидов учащиеся изучили способы получения его, затем химические свойства и т.д. Несколько более раннее ознакомление со способами получения альдегида даст возможность далее, при изучении химических свойств (реакции окисления), рассматривать альдегиды как звено в цепи окисления углеводов.

В качестве образца при ознакомлении со свойствами формальдегида можно пользоваться формалином. При этом следует сразу же добиться, чтобы учащиеся отчетливо понимали разницу между формалином и формальдегидом.

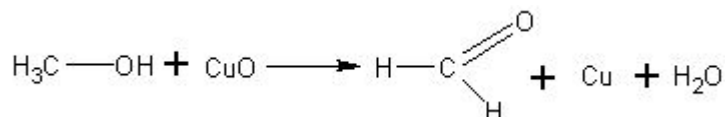
Запах формальдегида. Из физических свойств формальдегида наиболее доступно на практике ознакомление с запахом. Для этой цели на ученические столы раздаются пробирки с 0,5-1 мл формалина. После того как учащиеся ознакомятся с запахом, формалин может быть собран и использован для дальнейших опытов. Ознакомление с запахом формалина даст возможность учащимся обнаруживать это вещество в других опытах.

Горючесть формальдегида. Нагревают формалин в пробирке и поджигают выделяющиеся пары; они горят почти бесцветным пламенем. Пламя можно заметить, если в нем поджечь лучинку или бумажку. Опыт проводят в вытяжном шкафу.

Получение формальдегида. Так как до ознакомления с химическими свойствами формальдегид может быть обнаружен только по запаху, то первый опыт получения его следует поставить в виде лабораторной работы.

1. В пробирку наливают несколько капель метанола. В пламени горелки нагревают свернутый в трубочку небольшой кусочек медной сетки или спираль из медной проволоки и быстро опускают ее в метанол.

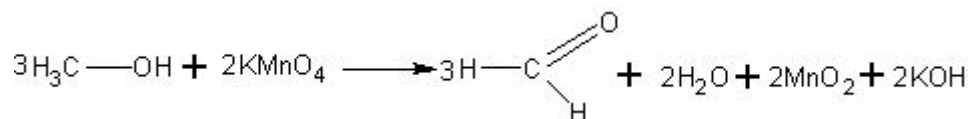
При прокаливании медь окисляется и покрывается черным налетом оксида меди, в спирте она снова восстанавливается и становится красной:



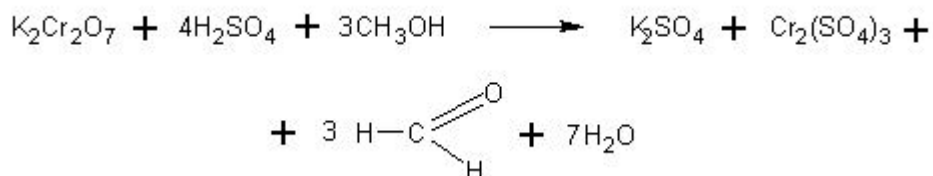
Обнаруживают резкий запах альдегида. Если процесс окисления повторить 2—3 раза, то можно получить значительную концентрацию формальдегида и раствор использовать для последующих опытов.

2. Кроме оксида меди для получения формальдегида могут быть использованы другие знакомые учащимся окислители.

К слабому раствору перманганата калия в демонстрационной пробирке добавляют 0,5 мл метанола и смесь нагревают до кипения. Появляется запах формальдегида, а фиолетовая окраска перманганата исчезает.



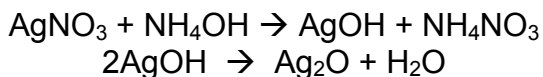
В пробирку наливают 2—3 мл насыщенного раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и такой же объем концентрированной серной кислоты. Добавляют по каплям метанол и очень осторожно подогревают смесь (отверстие пробирки направляют в сторону!). Далее реакция идет с выделением тепла. Желтая окраска хромовой смеси исчезает, и появляется зеленая окраска сульфата хрома



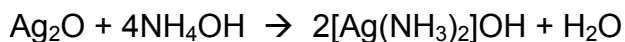
Уравнение реакции с учащимися можно не разбирать. Как и в предыдущем случае, им лишь сообщается, что бихромат калия окисляет метиловый спирт в альдегид, превращаясь при этом в соль трехвалентного хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Взаимодействие формальдегида с оксидом серебра (реакция серебряного зеркала). Этот опыт должен быть продемонстрирован учащимся так, чтобы он одновременно явился и инструктажем к последующему практическому занятию.

Природа аммиачного раствора оксида серебра может быть подробно разъяснена учащимся, а можно лишь сообщить им, что образующийся при реакции гидроксид серебра — вещество непрочное и легко распадается на оксид серебра и воду:



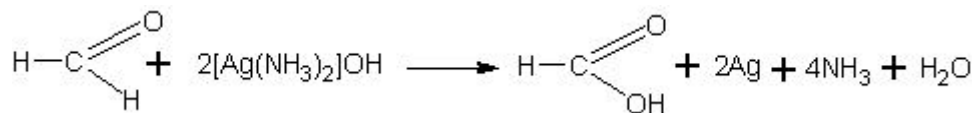
Оксид серебра обладает свойством растворяться в аммиаке.



Окислительное действие оксида серебра объясняется тем, что это вещество является оксидом благородного металла, поэтому оксид неустойчив и при наличии восстановителя, т.е. вещества, легко окисляющегося, он легко отдает кислород, вследствие чего происходит выделение (восстановление) металлического серебра. Уравнение реакции можно дать в обычном виде:



а можно представить полное уравнение реакции:



Серебряное зеркало образуется в том случае, если восстанавливающееся серебро осаждается на гладких стенках сосуда из не слишком концентрированных растворов. Малейшие загрязнения мешают восстанавливающемуся серебру «уцепиться» за стекло и заставляют его выделяться в виде рыхлого осадка. Значительно меньшее влияние на успех опыта оказывает характер нагревания. Если сосуд недостаточно чист, то даже самое осторожное нагревание не дает зеркала, и наоборот, если сосуд подготовлен тщательно, то даже нагревание смеси на открытом огне может дать желаемый результат.

Первый опыт получения серебряного зеркала следует провести в колбочке, а не в пробирке.

Колбу емкостью 50—100 мл до урока очищают от механических загрязнений, промывают ершиком с мыльной водой или нагревают в колбе раствор щелочи, затем споласкивают водой, промывают хромовой смесью и наконец начисто промывают дистиллированной водой.

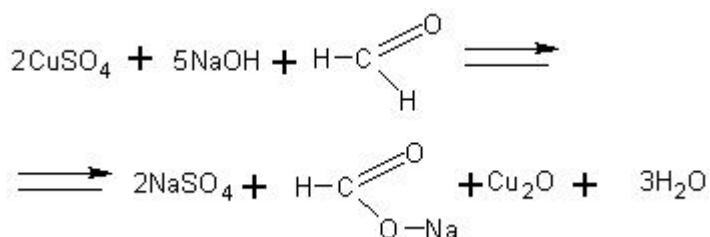
В колбу наливают на четверть объема 2-процентный раствор нитрата серебра, затем добавляют постепенно раствор аммиака

(25-процентный аммиак следует разбавить в 8-10 раз) до тех пор, пока образующийся вначале осадок не растворится в его избытке. К образующемуся раствору добавляют осторожно по стенке 0,5-1 мл формалина и помещают колбу в стакан с горячей (лучше кипящей) водой. Вскоре в колбе образуется красивое серебряное зеркало.

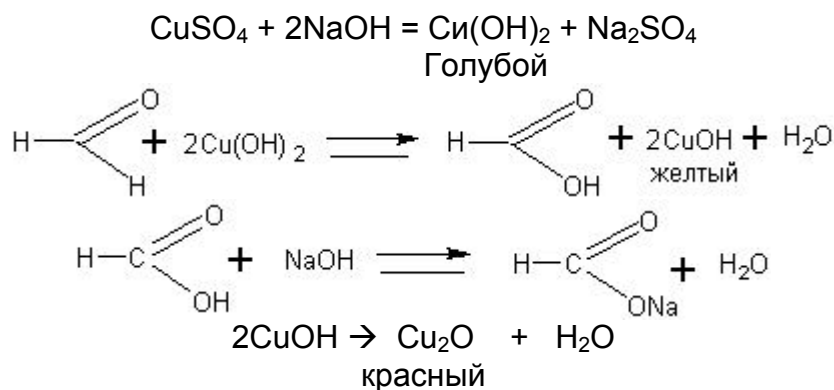
Колбу можно нагревать без водяной бани, непосредственно на маленьком пламени, обнося пламя вокруг колбы и не встряхивая ее.

При демонстрации опыта вместо серебряного зеркала иногда образуется черный осадок. Учитель в таком случае обычно совершенно бракует опыт. Между тем при таком результате следует разъяснить учащимся, что здесь также произошло восстановление серебра только в виде рыхлого черного осадка.

Окисление формальдегида гидроксидом меди (II). В пробирку наливают 2 мл 5-процентного раствора формальдегида, 2 мл 10-процентного раствора гидроксида натрия и при встряхивании добавляют по каплям 2-процентный раствор сульфата меди (11) до появления не исчезающей взвеси. Содержимое пробирки нагревают до начала кипения и наблюдают изменение окраски реакционной смеси а именно: голубая окраска меняется на желтую (осадок), а затем на красную (осадок). Эта реакция, как и реакция серебряного зеркала, является качественной реакцией на альдегиды. Суммарное уравнение этой реакции следующее:



Однако с учащимися целесообразно рассматривать этот процесс поэтапно:



Обращают внимание учащихся на то, что реакция протекает в

щелочной среде, поэтому образуется не муравьиная кислота, а соль как продукт нейтрализации. Изменяющаяся цветовая гамма продуктов является результатом превращений соединений меди, связанных с изменением степени ее окисления.

Дезинфицирующее действие формальдегида. Дезинфицирующее действие формальдегида объясняется его свойством свертывать белок.

К нескольким миллилитрам формалина в пробирке добавляют 1 мл куриного белка. Белок свертывается.

Полимеризация и деполимеризация альдегида. Формальдегид, как это впервые показал А.М.Бутлеров, легко уплотняется.

В продаже существует твердый полимер формальдегида — параформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$ или параформ.

а) Параформ может быть легко деполимеризован.

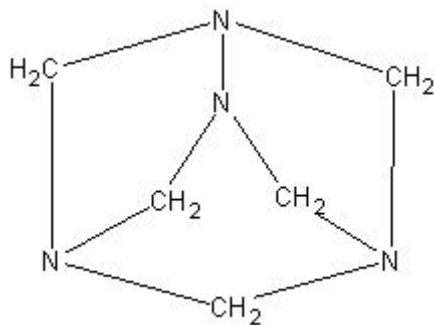
В сухую пробирку помещают несколько крупинок параформа и нагревают. Вещество разлагается, образуя газообразный формальдегид, который частично улетает (запах!), а частично на холодных стенках пробирки снова образуется полимер. Опыт объясняет применение параформа для дезинфекции помещений.

б) Полимеризацию формальдегида можно наблюдать при выпаривании его раствора.

Выпаривают осторожно на водяной бане в фарфоровой чашке 4—5 мл формалина. Образуется твердый остаток. Остаток нагревают на голом огне. Происходит деполимеризация и улетучивание продукта (вытяжной шкаф). Убедившись в этом, прекращают нагревание.

Взаимодействие формальдегида с аммиаком. Нагревая формальдегид с аммиаком, А.М.Бутлеров получил уротропин, широко известное антисептическое средство.

В фарфоровой чашке на водяной бане выпаривают смесь равных объемов формалина и концентрированного раствора аммиака. По мере улетучивания жидкости остаются бесцветные кристаллы уротропина (гексаметиленetetрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$).



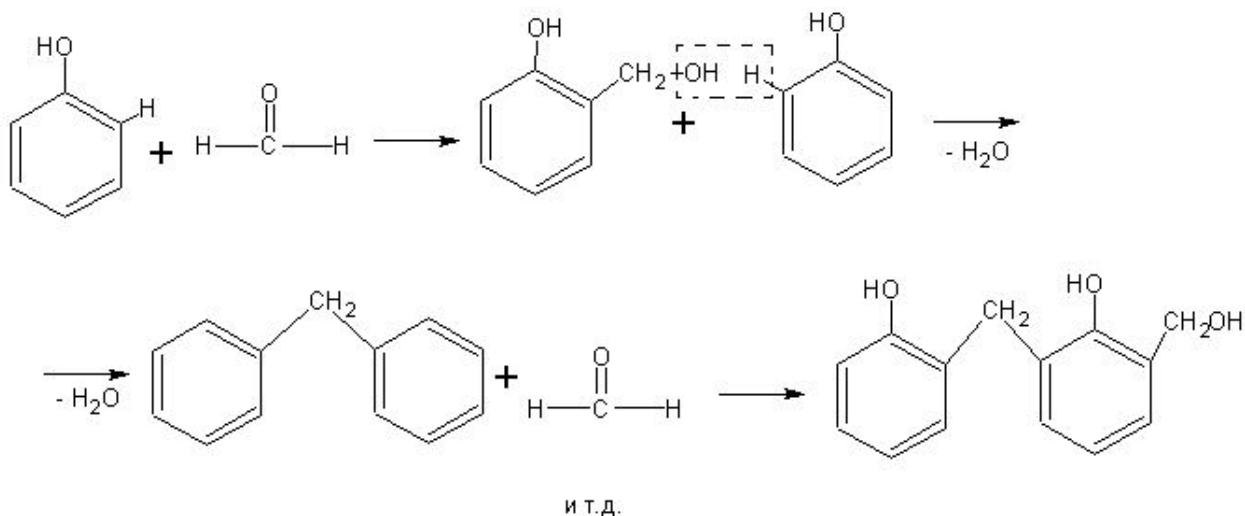
Знакомство учащихся со структурной формулой уротропина может быть лишь довольно поверхностным, так как класс аминов

еще не изучался. Однако структурная формула может быть ими осмыслена на основе знания валентности элементов.

С синтезированным или готовым уротропином можно выполнить следующие опыты. Нагревают уротропин в фарфоровой чашке, он улетучивается не плавясь. Раствор уротропина даст щелочную реакцию. При действии раствора щелочи уротропин разлагается, выделяющийся аммиак можно обнаружить обычными способами. При действии раствора серной кислоты на раствор уротропина (нагревание) также происходит разложение его, выделяющийся формальдегид может быть обнаружен по запаху.

Получение фенолформальдегидных смол. Основная масса получаемого в промышленности формальдегида идет на синтез фенолформальдегидных и других смол, необходимых для производства пластических масс. В основе получения фенолформальдегидных смол лежит реакция поликонденсации.

Наиболее доступен в школьных условиях синтез фенолформальдегидной смолы. Учащиеся к этому времени знакомы уже с обоими исходными веществами для получения смолы — фенолом и формальдегидом; опыт сравнительно несложен и идет безотказно; химизм процесса не представляет особой трудности для учащихся, если изобразить его следующим образом:



В зависимости от количественного соотношения фенола и формальдегида, а также от применяемого катализатора (кислотный или щелочной) может получаться новолачная или резольная смола. Первая из них термопластична и имеет линейную структуру, приведенную выше. Вторая — термореактивна, так как в ее линейных молекулах содержатся свободные спиртовые группы — CH_2OH , способные реагировать с подвижными водородными атомами других молекул, в результате чего образуется трехмерная структура.

В процессе классного изучения нет необходимости отдельно демонстрировать опыты получения новолачной и резольной смолы. Достаточно показать на одном опыте сам факт образования

высокомолекулярного соединения. В процессе внеклассных занятий можно получить смолы разного типа и даже формовать изделия из них. Опыты необходимо проводить под тягой вследствие летучести формальдегида.

а) Нагревают в пробирке на пламени спиртовки смесь 2,5 г кристаллического фенола и 5 мл формалина (40-процентного). Даже при кипении жидкости в ней не наблюдается химической реакции. Приливают к смеси 7-8 капель соляной кислоты (1 : 1). Вскоре происходит бурная реакция, и жидкость становится мутной. Охлаждают пробирку и дают смеси отстояться: внизу образуется смола, сверху — вода. Сливают водный слой и выливают смолу на лист картона или жести. Застывшая смола имеет светло-желтую окраску. Опыт убедительно показывает роль соляной кислоты как катализатора реакции.

б) Не ставя целью показать роль катализатора, опыт можно провести проще. Нагревают в пробирке смесь указанных выше количеств фенола, формальдегида и кислоты, пока не начнется бурная реакция. После того как образуется муть, дают смеси расслоиться и далее поступают как в предыдущем случае.

в) Действие аммиака в качестве катализатора можно проследить на следующем опыте, который можно поставить и в несколько укрупненном масштабе.

В большую пробирку насыпают 4—5 г фенола, приливают 10 мл 40-процентного формалина и 1—2 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь нагревают в течение нескольких минут в пламени горелки. После того как смесь вскипит (бурная реакция) и затем сделается мутной вследствие образования смолы, охлаждают пробирку и дают жидкости расслоиться. Сливают верхний водный слой и демонстрируют в пробирке вязкую жидкость — фенолформальдегидную смолу. Затем смолу помещают в пробирку или в какой-нибудь формочке в сушильный шкаф. Через час-полтора (иногда раньше) смола превращается в твердую пластмассу. Так очень упрощенно может быть имитировано производство литых изделий из смолы.

г) Действие щелочного и кислотного катализатора на процесс поликонденсации можно показать одновременно. В две пробирки помещают по 2,5 г фенола и по 5 мл формалина. Затем в одну пробирку приливают 1 мл концентрированного раствора аммиака, а в другую — 7—8 капель соляной кислоты. Пробирки помещают в кипящую водяную баню. Через 5—10 мин в пробирках образуется смола. Сливают после отстаивания верхний водный слой и затем выливают смолу на листы картона или жести.

д) В химическом кружке учащиеся могут получить фенолфор-

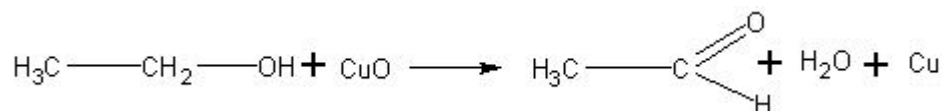
мальдегидную смолу в большом количестве и с более тщательным соблюдением режима.

В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 25 г фенола, 50 мл формалина и 3 мл 40-процентного раствора едкого натра. Осторожно нагревают смесь через асбестированную сетку. Нагрев регулируют так, чтобы жидкость не кипела слишком бурно. По мере нагревания жидкость становится все более вязкой и примерно через час настолько густеет, что пузырьки газа с трудом вырываются на поверхность. Выливают жидкость в пробирку, При охлаждении она образует непрозрачную твердую массу. Чтобы довести процесс поликонденсации до образования трехмерной структуры, пробирку помещают в сушильный шкаф, где выдерживают продукт 1 ч при 50— 60°C и 3—4 ч при 70— 80°C. Образуется твердая нерастворимая смола ярко-розового цвета.

УКСУСНЫЙ АЛЬДЕГИД (ЭТАНАЛЬ)

После подробного ознакомления со свойствами формальдегида в данном разделе темы наибольшее значение приобретают опыты, связанные с получением уксусного альдегида. Эти опыты могут ставиться с целью: а) показать, что все альдегиды могут быть получены окислением соответствующих одноатомных спиртов, б) показать, как экспериментальным путем может быть обоснована структура альдегидов, в) познакомить с химизмом промышленного способа получения уксусного альдегида по Кучсрову.

Получение уксусного альдегида окислением этанола. В качестве окислителя спирта может быть взят оксид меди (II). Реакция идет аналогично окислению метанола:



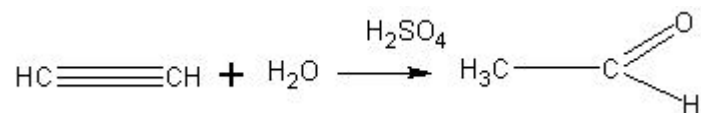
1. В пробирку наливают не более 0,5 мл этилового спирта и погружают раскаленную медную проволочку. Обнаруживают запах уксусного альдегида, напоминающий запах фруктов, и наблюдают восстановление меди. Если окисление спирта произвести 2-3 раза, всякий раз накаливая медь до образования оксида меди, то, собрав растворы, полученные учащимися в пробирках, можно будет использовать альдегид для опытов с ним.

2. В небольшую колбочку с отводной трубкой помещают 5 г измельченного бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, наливают 20 мл разбавленной серной кислоты (1:5) и затем 4 мл этилового спирта. К колбе присоединяют холодильник и нагревают ее на небольшом пламени через асбестированную сетку. Приемник для дистиллята ста-

вят в ледяную воду или снег. В приемник наливают немного воды и в воду опускают конец холодильника. Это делается для того, чтобы уменьшить улетучивание паров уксусного альдегида (темп. кип. 21 °С). Вместе с этаналем в приемник отгоняется некоторое количество воды, не прореагировавшего спирта, образующейся уксусной кислоты и других побочных продуктов реакции. Однако выделять чистый уксусный альдегид нет необходимости, так как полученный продукт хорошо дает обычные реакции альдегидов. Наличие альдегида устанавливают по запаху и по реакции серебряного зеркала.

Внимание учащихся обращают на изменение окраски в колбе. Зеленая окраска получившегося сульфата хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ становится особенно отчетливой, если содержимое колбы после опыта разбавить водой. Отмечают, что изменение окраски бихромата калия произошло вследствие окисления им спирта.

Получение уксусного альдегида гидратацией ацетилена. Замечательное открытие русского химика М.Г.Кучерова — присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути легло в основу широко распространенного промышленного способа получения уксусного альдегида.



Несмотря на большое значение и доступность для школы, этот способ редко демонстрируется на уроках химии.

В промышленности процесс ведут, пропуская ацетилен в воду, содержащую соли двухвалентной ртути и серную кислоту, при температуре 70°С. Образующийся ацетальдегид при этих условиях отгоняется и конденсируется, после чего поступает в специальные башни для окисления в уксусную кислоту. Ацетилен получают из карбида кальция обычным путем и очищают его от примесей.

Необходимость очистки ацетилена и поддержания температуры в реакционном сосуде, с одной стороны, и неуверенность в получении нужного продукта — с другой, обычно снижают интерес к этому опыту. Между тем опыт можно достаточно просто и надежно провести как в упрощенном виде, так и в условиях, приближающихся к промышленным.

1. Опыт, в определенной степени отражающий условия проведения реакции на производстве и дающий возможность получить достаточно концентрированный раствор альдегида, можно провести в приборе, изображенном на рис. 29.

Первый этап — получение ацетилена. В колбу помещают кусочки карбида кальция и из капельной воронки медленно прибав-

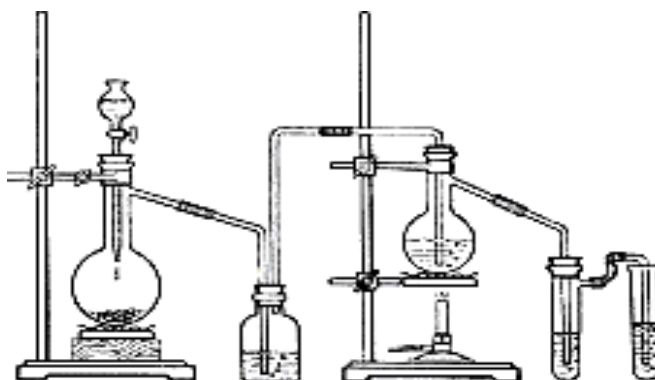
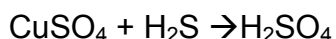


Рис. 29. Получение уксусного альдегида гидратацией ацетилена

ляют воду или насыщенный раствор поваренной соли. Скорость прикалывания регулируют таким образом, чтобы установился ровный ток ацетилена приблизительно один пузырек в 1—2 с. Очистку ацетилена производят в промывалке с раствором сульфата меди:



После очистки газ пропускают в колбу с раствором катализатора (15—20 мл воды, 6—7 мл конц. серной кислоты и около 0,5 г оксида ртути (II)). Колбу, где проходит гидратация ацетилена, подогревают горелкой (спиртовкой), а образующийся уксусный альдегид в газообразном виде попадает в пробирки с водой, где и происходит его поглощение.

Минут через 5—7 в пробирке удастся получить раствор этанала значительной концентрации. Чтобы завершить опыт, сначала прекращают подачу воды к карбиду кальция, затем разъединяют прибор и без всякой дополнительной отгонки альдегида из реакционной колбы пользуются полученными растворами в пробирках для соответствующих опытов.

2. В самом упрощенном виде реакция М.Г.Кучерова может быть осуществлена следующим образом.

В небольшую круглодонную колбу наливают 30 мл воды и 15 мл конц. серной кислоты. Смесь охлаждают и вносят в нее немного (на кончике шпателя) оксида ртути (II). Нагревают смесь осторожно через асбестовую сетку до кипения, оксид ртути при этом превращается в сульфат ртути (II). Помещают в колбочку 4—5 кусоч-

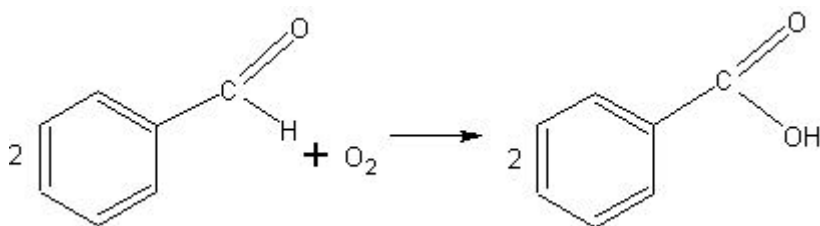
ков карбида кальция, немедленно закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с водой. Пробирку-приемник помещают в стакан со снегом или в охлаждающую смесь. Реакция карбида кальция с водой в присутствии серной кислоты протекает довольно спокойно. Продолжают слабое нагревание смеси в течение 10-12 мин. Уксусный альдегид перегоняется в пробирку-приемник и растворяется в воде. Присутствие альдегида в растворе можно обнаружить по запаху и по появлению розовой окраски фуксинсернистой кислоты. Реакции с аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди вследствие наличия примесей идут менее характерно.

БЕНЗОЙНЫЙ АЛЬДЕГИД

С бензальдегидом учащихся можно ознакомить кратко. Главная цель, которая преследуется здесь, — показать, что альдегиды существуют среди соединений не только жирного, но и ароматического ряда органических соединений.

Поэтому будет вполне достаточно ознакомить учащихся на опыте с характерным запахом а/тьдегида (что связано с практическим его использованием), с реакцией серебряного зеркала (что устанавливает принадлежность его к классу альдегидов) и с окислением кислородом воздуха (что наиболее убедительно показывает превращение альдегидов в кислоты).

Запах бензальдегида и окисление кислородом воздуха. Одновременно с тем, как учитель начинает излагать сведения о бензальдегиде, на ученические столы выдают часовые стекла или стеклянные пластинки, на которых нанесено по несколько капель бензальдегида. Учащиеся знакомятся с запахом вещества. После того как объяснен дальнейший материал и продемонстрирована реакция серебряного зеркала с бензальдегидом (см. ниже), учитель сообщает, что бензойную кислоту, которую не пришлось наблюдать в проведенной реакции, можно видеть на выданных пластинках с бензальдегидом. К этому времени на стеклах начинают появляться красивые кристаллы бензойной кислоты (для этого необходимо 10—15 мин). К следующему уроку весь альдегид превращается в кристаллы. Учащиеся составляют соответствующее уравнение реакции:



Реакция серебряного зеркала. Реакцию проводят совершенно так-

же, как с другими альдегидами. К 5—8 мл аммиачного раствора оксида серебра в чистой пробирке прибавляют 2—3 капли бензальдегида и нагревают смесь в горячей воде или осторожно над небольшим пламенем спиртовки. Образуются бензойная кислота и серебро.

АЦЕТОН (ДИМЕТИЛПРОПАНОН)

Школьной программой не предусматривается изучение кетонов. Однако некоторые учителя знакомят учащихся на уроках или в процессе внеклассной работы с окислением вторичных спиртов и практически наиболее важным представителем класса кетонов — ацетоном. Ниже приводятся опыты, которые могут быть использованы с этой целью.

Горение ацетона. Несколько капель ацетона наливают на крышку фарфорового тигля и поджигают. Ацетон горит слабо светящимся пламенем.

Растворимость ацетона в воде. К 2 мл воды добавляют равный объем ацетона. По встряхиванию не удается установить расслоения жидкостей. Ацетон растворяется в воде.

Ацетон как растворитель смол и пластмасс. На этом свойстве ацетона основано его применение для изготовления лаков и для склеивания изделий из пластмасс.

а) В нескольких миллилитрах ацетона в пробирке растворяют при помешивании стеклянной палочкой столько целлулоида, чтобы раствор стал слегка вязким. Смачивают полученным лаком вату и натирают ею гладкий кусочек дерева — после улетучивания растворителя предмет оказывается «лакированным».

б) Два кусочка очищенной киноплёнки или органического стекла (плексигласа) смачивают с концов ацетоном.

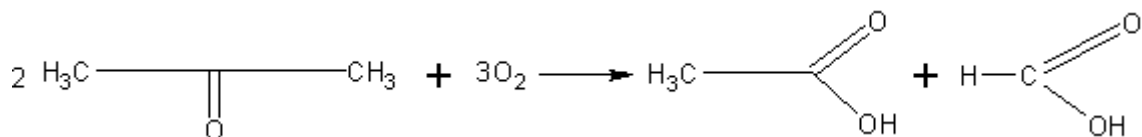
Через 1—2 мин накладывают концы пленки друг на друга и слегка сдавливают. После высыхания кусочки оказывают прочно склеенными ацетоном.

Отношение к аммиачному раствору оксида серебра. В две пробирки наливают одинаковые количества аммиачного раствора оксида серебра. В одну пробирку прибавляют раствор альдегида, в другую — такой же объем ацетона. Пробирки помещают одновременно в стакан с горячей водой. В пробирке с альдегидом появляется зеркало в пробирке с ацетоном восстановления серебра и, следовательно, окисления кетона не происходит.

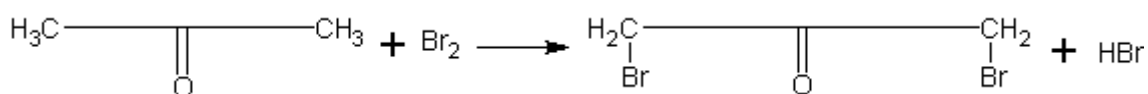
Окисление ацетона. Ацетон не может быть окислен окисью серебра (см. предыдущий опыт), но он может быть окислен более энергичными окислителями. Около 1 мл ацетона разбавляют в пробирке водой, приливают

серной кислоты, подогревают и вносят небольшими порциями измельченный перманганат калия, пока не перестанет исчезать его фиолетовая окраска. При нагревании раствора можно обнаружить по запаху пары уксусной кислоты.

При окислении происходит разрыв углеродной цепи и образование двух кислот — уксусной и муравьиной:



Получение бромацетона. Учащимся можно показать, что углеводородные радикалы кислородсодержащих органических веществ сохраняют в основном свойства углеводородов. Примером тому оказывается реакция бромирования ацетона:



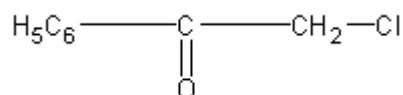
Реакция ацетона с бромом, кроме того, дает возможность довольно просто и в безопасной форме ознакомить учащихся с получением одного из слезоточивых веществ (лакриматоров). В настоящее время известны вещества, значительно превосходящие бромацетон по слезоточивому действию. Однако, принимая во внимание, что задача сводится к ознакомлению не с силой, а с характером действия вещества, целесообразно ограничиваться в указанных целях именно этим примером.

В вытяжном шкафу наливают в пробирку 1 мл ацетона и вносят несколько капель брома. Уже без подогрева обычно начинает ощущаться острый запах бромацетона. Если реакция не наступает, пробирку слегка подогревают (осторожно, беречь глаза!). Смачивают жидкостью из пробирки несколько полосок фильтровальной бумаги и раздают их на стеклышках учащимся или же помещают несколько капель жидкости на железную пластинку и нагревают ее над пламенем спиртовки.

Как только действие бромацетона на глаза обнаружено, хотя бы и в слабой форме, демонстрацию его прекращают и проветривают помещение.

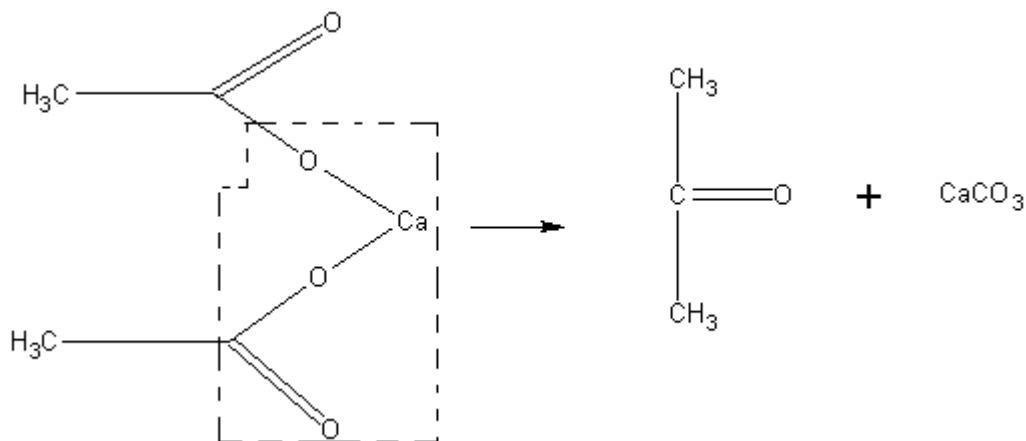
Уравнение реакции учащиеся смогут составить сами, если им указать, что здесь в каждой молекуле ацетона замещается бромом один атом водорода.

В качестве наиболее сильного слезоточивого вещества указывается хлорацетофенон



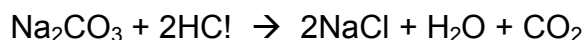
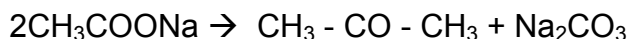
раздражающей концентрацией которого в воздухе считается 0,0003 мг/л.

Получение ацетона. В случае отсутствия в школьной лаборатории ацетон может быть получен для демонстрационных целей из солей уксусной кислоты, например, по реакции:



В наиболее простом виде опыт может быть проведен без выделения образующегося продукта.

В пробирке накаливают 2—3 г безводного ацетата натрия CH_3COONa . Через 3—5 мин ощущается запах ацетона. Пары его при поджигании горят. По охлаждении пробирки с помощью соляной кислоты можно констатировать образование карбоната:



ГЛАВА VII

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Изучение предельных одноосновных кислот лучше всего начинать со второго члена гомологического ряда — с уксусной кислоты. Эта кислота частично уже известна учащимся, она доступна для школы, на ней более характерно проявляется структура карбоновых кислот. Муравьиная кислота как первый член ряда имеет некоторые особенности в строении и свойствах, а поэтому менее удобна для первоначального ознакомления с классом кислот.

В ряду одноосновных кислот вслед за уксусной и муравьиной рекомендуется рассмотреть также высшие гомологи кислот. Это позволит создать у учащихся более полную картину о гомологическом ряду и не возвращаться к этим кислотам в последующей теме при изучении жиров.

Химические свойства кислот в настоящей главе приводятся не полностью. С целью избежать повторения реакции кислот со спиртами описываются в следующей главе, где они являются специальным предметом рассмотрения.

УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Учащимся знаком запах уксусной кислоты, они имеют представление о некоторых химических свойствах ее, поскольку эти свойства являются общими со свойствами неорганических кислот, знают структурную формулу кислоты. Поэтому не особенно существенно, какой порядок ознакомления с веществом будет принят. Если учитель сочтет необходимым уделить внимание обоснованию структурной формулы кислоты, то после рассмотрения физических свойств можно перейти к химическим свойствам, так как именно они дадут ответ на интересующий вопрос, и лишь затем рассмотреть способы получения.

Напротив, если учитель хочет подчеркнуть генетическую связь между органическими веществами различных классов, он предпочтет сначала рассмотреть способы получения кислот, особенно путем окисления спиртов и альдегидов, а затем перейдет к изучению химических свойств.

Кристаллизация уксусной кислоты. В демонстрационном опыте трудно показать, что чистая уксусная кислота кристаллизуется при $+ 16,7^{\circ}\text{C}$. Легче показать лишь сам факт «замерзания» ее при охлаждении. Наблюдение кристаллов объяснит учащимся, почему чистая уксусная кислота носит название ледяной.

1. В пробирку наливают несколько миллилитров уксусной кислоты (по возможности безводной) и помещают пробирку в ледяную воду. Вскоре при встряхивании наблюдают образование крупных блестящих кристаллов кислоты, напоминающих замерзшую воду. Если кислота не безводна, то она может не закристаллизоваться, в таком случае лучше пользоваться охлаждающей смесью снега с поваренной солью.

2. Вымораживанием кислоты из водного раствора легко получить чистую ледяную уксусную кислоту, которую можно хранить в качестве демонстрационного препарата. В небольшую колбочку наливают концентрированную уксусную кислоту и охлаждают в смеси снега с солью. Когда значительная часть жидкости закристаллизуется, выливают из колбы остаток жидкости — воду с некоторым количеством уксусной кислоты. Дают растаять замерзшей кислоте и снова помещают колбу в охлаждающую смесь. Когда часть жидкости снова закристаллизуется, опять сливают жидкость с кристаллов и повто-

ряют всю операцию еще раз. Так удастся получить практически безводную уксусную кислоту, которую при понижении температуры очень легко переводить в кристаллическое состояние.

Горение уксусной кислоты. Проводя ряд аналогий между уксусной кислотой и минеральными кислотами, следует всякий раз подчеркивать особенность уксусной кислоты как кислоты органической, например ее горючесть.

Наливают в пробирку немного уксусной кислоты и нагревают в пламени горелки. При 118°C кислота кипит. Продолжая нагревание, поджигают пары лучинкой. Они горят слабо светящим пламенем. Учащиеся составляют уравнение реакции горения (в продуктах горения углекислый газ и вода) и дают объяснение слабой светимости пламени.

Отношение уксусной кислоты к окислителям. Легко показать, что, в отличие от спиртов и особенно альдегидов, уксусная кислота более устойчива по отношению к окислителям.

К разбавленному водному раствору чистой уксусной кислоты в химическом стакане прибавляют раствор перманганата калия и серной кислоты. Фиолетовая окраска раствора не исчезает.

Однако было бы неверным сделать заключение о неокисляемости уксусной кислоты. Учащиеся уже знакомы с полным окислением кислоты при горении.

Действие уксусной кислоты на индикаторы. К растворам лакмуса и метилоранжа в демонстрационных пробирках или стаканчиках приливают немного раствора уксусной кислоты. Лакмус краснеет, метилоранж принимает розовую окраску (белый экран!).

Взаимодействие кислоты с металлами. В три пробирки наливают равные количества раствора уксусной кислоты. В одну пробирку помещают стружки магния, в другую — мелкие кусочки цинка, в третью — кусочки железной или медной проволоки. В первой пробирке наблюдают довольно энергичную реакцию. Убеждаются в том, что выделяющийся газ — водород, для чего пробирку закрывают пробкой с вертикальной трубочкой, собирают газ в перевернутую пробирку и поджигают его. Во второй пробирке реакция идет медленно и требует подогрев. Реакция с медью не идет даже при сильном нагревании.

Взаимодействие с основаниями. К очень разбавленному раствору щелочи, подкрашенному фенолфталеином, добавляют понемногу раствор уксусной кислоты, пока не обесцветится фенолфталеин. Составляют уравнение соответствующей реакции.

Аналогичный опыт может быть показан с гидроксидом кальция, взмученным в воде. При добавлении уксусной кислоты раствор становится прозрачным (ацетат кальция растворим в воде).

Взаимодействие с солями. Для опыта следует воспользоваться солью кислоты более слабой, чем уксусная, чтобы показать течение реакции до конца и образование соли уксусной кислоты. Наиболее удобны для этой цели карбонаты.

В маленькую колбу с отводной трубкой помещают 1—2 г поташа, соды или толченого мела и приливают 4—5 мл раствора уксусной кислоты. Колбочку закрывают пробкой и отводную трубку погружают в стакан с известковой водой. Известковая вода мутится от углекислого газа. Немного получившегося раствора можно выпарить на часовом стекле, чтобы наблюдать образование соли уксусной кислоты.

Уксусная кислота — кислота слабая. Чтобы показать учащимся, что уксусная кислота имеет небольшую степень диссоциации и является кислотой слабой, необходимо наряду с демонстрацией обычного опыта электропроводности ее поставить опыты, позволяющие провести хотя бы качественное сравнение скорости реакций уксусной кислоты и минеральных кислот.

а) В три пробирки помещают кусочки цинка и приливают равные количества соляной, серной и уксусной кислот (одинаковой концентрации). Замечают, что с уксусной кислотой реакция идет очень плохо или идет только при нагревании.

б) В три демонстрационные пробирки насыпают равные количества карбоната меди и прибавляют равные количества растворов соляной, серной и уксусной кислот одинаковой концентрации. Замечают, что в последнем случае скорость реакции наименьшая.

в) Если учащиеся знакомы с гидролизом солей, то можно показать гидролиз ацетата натрия и ацетата железа.

Последний опыт одновременно знакомит учащихся с характерной цветной реакцией уксусной кислоты.

К разбавленному раствору ацетата натрия приливают несколько капель фенолфталеина, и раствор разливают в две пробирки. Раствор в одной пробирке нагревают. Незначительное вначале порозовение фенолфталеина становится совершенно отчетливым при нагревании, так как гидролиз при этом усиливается:



Поскольку водный раствор соли имеет щелочную реакцию, значит, уксусная кислота — кислота слабая.

Разбавленный раствор уксусной кислоты в стакане нейтрализуют постепенно щелочью в присутствии фенолфталеина или берут ранее полученный продукт нейтрализации. К раствору прибавляют несколько капель раствора хлорида железа FeCl_3 . Наблюдается характерное темно-красное окрашивание вследствие образования

ацетата железа Fe (III). При кипячении раствора образуется обильный красно-бурый осадок основного ацетата железа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$. Гидролиз в этом случае проходит в значительной степени, так как соль образована слабым основанием и сравнительно слабой кислотой.

Основность уксусной кислоты. Хотя учащимся известны молекулярная и структурная формулы кислоты, можно экспериментально показать, что уксусная кислота одноосновна. Тогда станет совершенно очевидным различие в свойствах атомов водорода в молекуле кислоты.

Одноосновность кислоты легко показать, демонстрируя реакцию нейтрализации с применением молярных растворов.

Молярные растворы можно приготовить, например, из расчета 4 г едкого натра в 100 мл раствора и 6 г уксусной кислоты в 100 мл раствора. Отмеряют в коническую колбочку 10 мл молярного раствора кислоты, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и прибавляют постепенно молярный раствор щелочи из другой бюретки до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет исчезать при взбалтывании жидкости, т.е. на каждую молекулу кислоты потребовалась одна, а не две и не три молекулы щелочи. Это значит, что уксусная кислота одноосновна.

Количественное получение метана из солей уксусной кислоты. Соли уксусной кислоты при нагревании со щелочью образуют метан (с. 27). Количественное проведение опыта дает возможность сделать заключение о структурной формуле кислоты.

Исследование продуктов реакции и сопоставление количества вступившей в реакцию соли с количеством образующегося метана позволяют сделать заключение о том, что реакция выражается уравнением:



На основании этого ведутся рассуждения о возможной структуре соли и, следовательно, кислоты.

Собирают прибор, как показано на рис. 30. В небольшую колбу или пробирку (желательно из тугоплавкого стекла) помещают хорошо перемешанную смесь порошков свежеприготовленного безводного ацетата натрия и натронной извести в весовом отношении 1 : 4 (например, 2 и 8 г или 3 и 12 г). Избыток извести необходим, чтобы обеспечить полное использование соли. Двугорлую склянку-газометр заполняют насыщенным раствором поваренной соли. Прибор проверяют на герметичность.

Смесь нагревают на газовой горелке. Нагревание должно быть равномерным и достаточно интенсивным. После того как объем

метана перестанет увеличиваться, нагревание прекращают и дают пробирке остыть. Некоторое количество раствора хлорида натрия при этом переходит обратно в склянку. Установив уровни жидкости в стакане и склянке на одной линии, определяют объем газа в склянке или объем жидкости в стакане.

Отделив газометр от пробирки, можно вытеснить из него часть газа (поднимая стакан с водой) и подтвердить, что этот газ — метан. Вычислив количество вещества исходной соли и количество вещества образующегося метана (н.у.), делают вывод, что из одного моля ацетата натрия получается один моль метана. Получающиеся отклонения из-за неполноты протекания реакции и образования побочных продуктов незначительны и совершенно не дают повода сделать какое-либо другое заключение (например, о том, что из одного моля соли образуется два моля метана).

Чтобы установить природу твердого продукта реакции, в пробирку добавляют немного соляной кислоты, закрывают пробкой и отводную трубку погружают в известковую воду. По помутнению известковой воды устанавливают, что при реакции образовался карбонат. Очевидно, что это карбонат натрия.

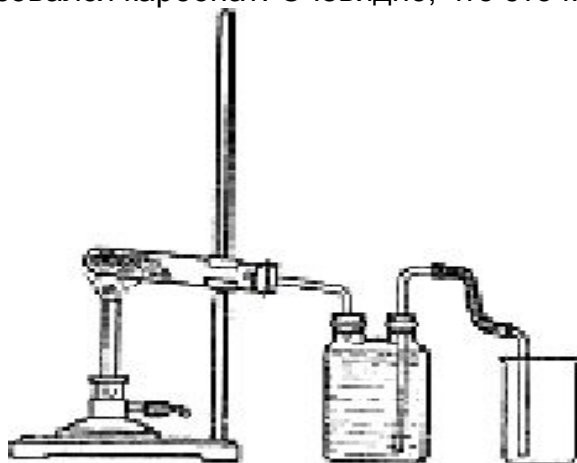
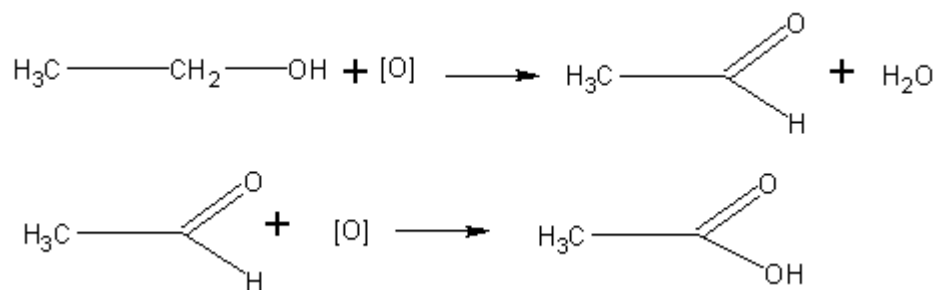


Рис. 30. Количественный опыт получения метана при взаимодействии ацетата натрия с натронной известью

Опыт дает надежные результаты в том случае, если исходные вещества будут тщательно подготовлены, хорошо перемешаны и будет обеспечено достаточное нагревание.

Получение кислоты окислением этанола. Альдегиды, как известно учащимся, легко окисляются в кислоты. Поэтому окисление спиртов в альдегиды можно поставить так, что образующийся альдегид, не успев удалиться из сферы реакции, тут же окислится далее в кислоту:



В качестве окислителя может быть использована хромовая смесь. Чтобы эта смесь могла окислить спирт в кислоту, реакцию проводят в условиях большей концентрации окислителя: берут больше бихромата, чем при получении альдегида, а спирт приливают к окислительной смеси постепенно, по мере отгонки образующейся кислоты.

Когда эти особенности получения кислоты обсуждены с учащимися, им становится понятным весь последующий опыт и одновременно закрепляются в памяти условия получения альдегидов из спиртов.

В колбочку с отводной трубкой (рис. 31) помещают 5 г измельченного бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 5 мл концентрированной серной кислоты. Из капельной воронки прибавляют по каплям водный раствор этанола (2 мл спирта на 8 мл воды) и отгоняют образующуюся уксусную кислоту. В приемнике собирается несколько миллилитров водного раствора уксусной кислоты с примесью альдегида и сложного эфира. Учащиеся должны дать объяснение изменению окраски раствора в колбе.

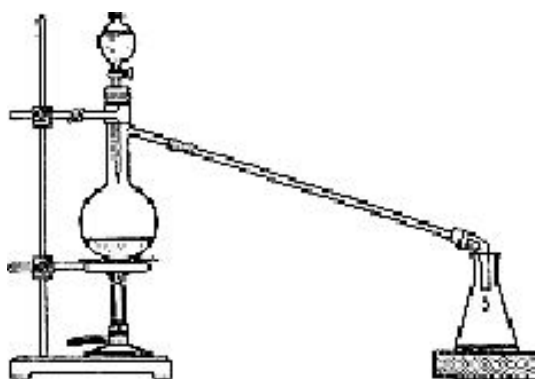


Рис. 31. Получение уксусной кислоты окислением этанола

По запаху убеждаются в получении кислоты. Наблюдают образование водорода при действии на кислоту магния. Если учащиеся были знакомы также с цветной реакцией уксусной кислоты, то

нейтрализуют часть дистиллята содой (реакция не должна быть кислой) и добавляют несколько капель раствора хлорида железа (III). Темно-красное окрашивание раствора свидетельствует о наличии уксусной кислоты.

Запах уксусной кислоты иногда перебивается запахом альдегида. Чтобы освободиться от альдегида, кислоту нейтрализуют содой и раствор выпаривают. Альдегид при этом улетучивается. К остатку приливают минеральную кислоту и смесь слегка нагревают. Ощущается характерный запах уксусной кислоты.

Получение уксусной кислоты из ее солей. Данный эксперимент является повторением хорошо известного учащимся опыта из курса неорганической химии.

В колбочку с отводной трубкой насыпают 5 г обезвоженного ацетата натрия и добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты. Сразу же начинается реакция. Подогревая колбу на горелке, отгоняют уксусную кислоту в пробирку через воздушный холодильник (стеклянную трубку). Если пробирку держать в ледяной воде, можно получить чистую уксусную кислоту в кристаллическом виде.

При необходимости уксусная кислота может быть получена таким способом в значительных количествах.

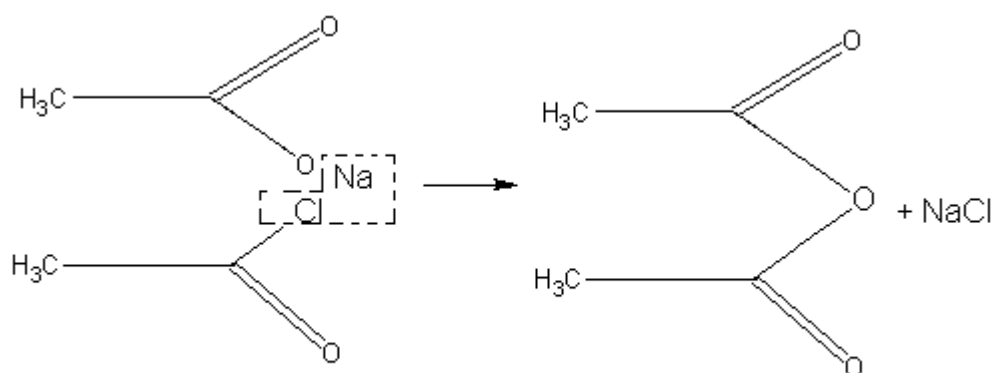
Получение кислоты из продуктов сухой перегонки дерева. Ранее было показано (с. 86), что сухая перегонка дерева приводит к выделению дегтярной воды. Поэтому задача получения уксусной кислоты сводится к тому, чтобы удалить из дегтярной воды метанол и ацетон.

Предварительно с помощью лакмуса необходимо убедиться в присутствии кислоты в дегтярной воде.

Имеющееся в распоряжении количество дегтярной воды обрабатывают взмученной в воде известью до появления щелочной реакции на лакмус. При этом уксусная кислота образует ацетат кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. От раствора отгоняют метанол и ацетон или же раствор выпаривают до образования сухого остатка — так называемого древесного порошка, представляющего собой ацетат кальция с избытком извести. Порошок обрабатывают в колбе концентрированной серной кислотой и отгоняют уксусную кислоту, как в предыдущем опыте. В приемнике собирается концентрированная (60—80-процентная) уксусная кислота.

Получение уксусного ангидрида. Учащиеся должны иметь представление о том, что карбоновым кислотам, как и минеральным кислородсодержащим кислотам, соответствуют ангидриды.

При отсутствии в школьной лаборатории уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ для демонстрационных целей он может быть приготовлен по реакции ацетата натрия с хлористым ацетилом:



Чтобы жидкий хлористый ацетил по возможности нацело прореагировал и не улетучивался с ангидридом, пользуются избытком нелетучего вещества — ацетата натрия. Опыт проводят в вытяжном шкафу.

В колбу с отводной трубкой помещают 8 г обезвоженного ацетата натрия и приливают маленькими порциями 4—5 мл хлористого ацетила, встряхивая при этом колбу. Реакция образования ангидрида идет с выделением тепла.

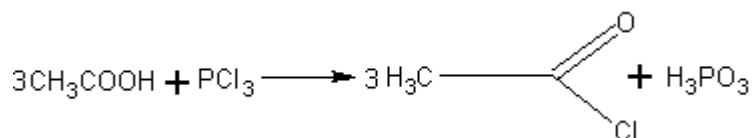
К колбе присоединяют воздушный холодильник и отгоняют образующийся ангидрид на пламени горелки (температура кипения 140°C). Сперва колбу нагревают осторожно, затем нагревание усиливают. Так как ангидрид обычно получается все же с примесью хлористого ацетила, к дистилляту прибавляют 0,5—1 г порошка ацетата натрия, чтобы полностью превратить хлористый ацетил в ангидрид, и снова перегоняют или же сохраняют его с примесью этой соли. Препарат обладает запахом уксусной кислоты. Хранят его в плотно закупоренной склянке. При действии воды на уксусный ангидрид образуется уксусная кислота:



О наличии последней убедительно свидетельствует лакмусовая бумажка.

Получение хлористого ацетила. Хлористый ацетил может оказаться необходимым не только для получения ангидрида уксусной кислоты, но и для синтеза сложных эфиров.

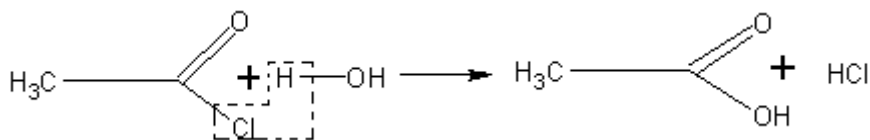
Его получают действием треххлористого фосфора на уксусную кислоту:



В колбу, соединенную с нисходящим водяным холодильником, помещают ледяную уксусную кислоту и при охлаждении небольшими порциями прибавляют треххлористый фосфор. Затем колбу закрывают пробкой и нагревают в вытяжном шкафу на водяной бане при 45—50°C. Нагревание ведут до тех пор, пока не прекратится выделение хлороводорода (вследствие взаимодействия трех-

хлористого фосфора с протонсодержащими реагентами) и пока жидкость не разделится на два слоя. Сверху собирается хлористый ацетил, а внизу — фосфористая кислота. Хлористый ацетил отгоняют на водяной бане.

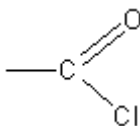
Так как хлористый ацетил чрезвычайно легко разлагается влагой воздуха, то приемник следует закрыть хлоркальцевой трубкой.



Хлористый ацетил можно отделить от фосфористой кислоты также с помощью делительной воронки.

Непременным условием успеха опыта является использование совершенно сухой посуды. Хранят хлористый ацетил в сухой склянке с плотной пробкой, залитой парафином.

Реакция хлористого ацетила с водой может служить наглядным примером взаимного влияния атомов в молекуле. Чрезвычайная подвижность атома хлора в группировке



объясняется смещением электронной плотности в сторону кислорода карбонильной группы.

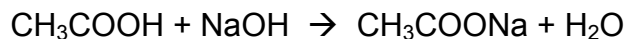
К 5—6 мл холодной воды в пробирке прибавляют несколько капель хлористого ацетила. Хлористый ацетил энергично реагирует с водой, образуя уксусную и соляную кислоты. В этом легко убедиться с помощью лакмуса и раствора нитрата серебра. Если вода для опыта взята недостаточно холодная, реакция происходит мгновенно. Разумеется, никакого подогрева смеси при этом не производится. Уксусный ангидрид реагирует с водой значительно слабее.

Исследование образца уксусной кислоты. Работа представляет интерес для внеклассных занятий по химии, так как знакомит учащихся с приемами контроля химической продукции.

Уксусная кислота может быть различной концентрации и может содержать примесь минеральных кислот, спирта и других органических веществ. Зная способ получения кислоты, учащиеся могут объяснить, как появляются эти примеси.

Концентрацию уксусной кислоты определяют титрованием ее щелочью известной концентрации. Для титрования столового уксуса может быть приготовлен 0,1 М раствор щелочи, для титрования эссенции — молярный раствор. С помощью бюретки берут по

5 мл исследуемого раствора в три конические колбочки, добавляют по 2—3 капли фенолфталеина и титруют из бюретки щелочью до появления остающейся при взбалтывании розовой окраски фенолфталеина. Из трех определений берут среднее арифметическое. Зная, что реакция выражается уравнением



вычисляют молярную, а затем и процентную концентрацию кислоты в исследуемом образце.

Примесь серной кислоты определяют, добавляя к образцу раствор хлорида бария. При отсутствии серной кислоты не должно получаться мути сульфата бария.

Примесь соляной кислоты устанавливают с помощью раствора нитрата серебра. В случае наличия хотя бы незначительного количества соляной кислоты при добавлении раствора нитрата серебра и подкислении азотной кислотой появляется муть или осадок.

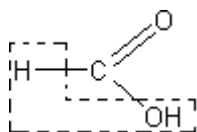
Примесь органических соединений устанавливается с помощью слабого (0,1%) раствора перманганата калия. При наличии примесей перманганат обесцвечивается; уксусная кислота в этих условиях, как известно, не окисляется.

Таким способом могут быть исследованы образцы химически чистой уксусной кислоты, столового уксуса, уксусной эссенции и кислоты, полученной учащимися в лаборатории.

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

При изучении муравьиной кислоты необходимо поставить опыты, показывающие особенности ее строения и химических свойств.

Разложение муравьиной кислоты на оксид углерода (II) и воду. После того как учащиеся ознакомятся с физическими свойствами муравьиной кислоты (агрегатное состояние, запах, цвет) и вспомнят ее структурную формулу по реакциям окисления формальдегида, целесообразно поставить вопрос о том, как может быть подтверждена ее структурная формула. Учащиеся обращают внимание на то, что молекула муравьиной кислоты построена как бы из молекулы воды и молекулы оксида углерода (II):

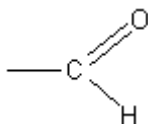


Естественно встает вопрос, нельзя ли получить кислоту реакцией оксида углерода (II) с водой. Учитель сообщает, что эта реак-

ция не идет так просто, как кажется: угарный газ не вступает в реакцию с водой. Но можно провести обратную реакцию: разложить кислоту на оксид углерода (II) и воду. В качестве водоотнимающего средства можно воспользоваться часто применяемой для этой цели серной кислотой. Оксид углерода (II) нетрудно будет обнаружить по его характерному пламени при горении.

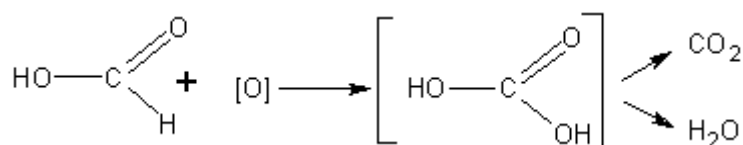
В небольшую колбочку (или пробирку) с отводной трубкой наливают 1 мл муравьиной кислоты и 3-4 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой и нагревают в пламени горелки. Образующийся газ собирают в два цилиндра над водой. Во втором цилиндре газ поджигают (в первом — смесь газа с воздухом может дать взрыв). По синей окраске пламени учащиеся узнают оксид углерода (II). После этого поджигают оксид углерода (II) у отводной трубки. Опыт ведут до полного разложения муравьиной кислоты или останавливают его, прекращая нагревание. При проведении опыта необходимо следить, чтобы ядовитый газ не проникал в помещение. Опыт подтверждает формулу муравьиной кислоты.

Окисление муравьиной кислоты. Учащиеся легко устанавливают, что муравьиная кислота одновременно является альдегидом, так как имеет группировку атомов



Это дает возможность предположить, что муравьиная кислота должна окисляться легче уксусной, и в частности давать реакцию серебряного зеркала.

До проведения опыта можно высказать предположение и о том, какие вещества будут получаться в результате реакции. Учащиеся составляют уравнение реакции, аналогичное уравнению для альдегидов, и замечают, что образуется угольная кислота:



Поскольку угольная кислота, как известно, распадается с образованием углекислого газа, то для большей убедительности опыт, следовательно, надо поставить так, чтобы попытаться обнаружить углекислый газ.

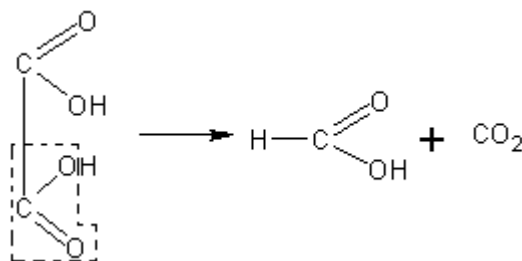
а) Окисление перманганатом калия. В колбочке или пробирке с отводной трубкой к 1 мл муравьиной кислоты приливают 10 мл разбавленного раствора перманганата калия и немного серной кис-

лоты. Нагревают колбу через асбестовую сетку. Отводную трубку опускают в известковую воду. Перманганат калия при реакции обесцвечивается, содержимое колбы пенится от образующегося газа, и известковая вода мутится. Уксусная кислота, как известно, не обесцвечивает перманганат калия.

б). *Окисление аммиачным раствором гидроксида серебра.* Реакцию проводят как обычно, однако восстанавливающееся серебро при этом чаще всего выделяется не в виде зеркала, а в виде черного осадка.

Получение муравьиной кислоты. Получение муравьиной кислоты из спирта и альдегида после всего изученного не представляет особого интереса. Значительно важнее было бы показать учащимся получение кислоты синтезом формиата натрия из оксида углерода(II) и едкого натра, что соответствует промышленному способу. Однако необходимость обращения со значительными количествами оксида углерода (II), даже при всей тщательности работы, делает опыт неприемлемым для школы.

При отсутствии в лаборатории муравьиной кислоты она может быть приготовлена нагреванием щавелевой кислоты с глицерином. Щавелевая кислота в этих условиях разлагается, образуя углекислый газ и муравьиную кислоту:



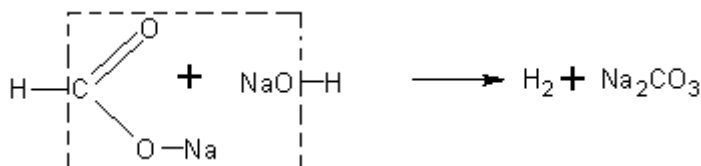
В колбу емкостью 200—250 мл с отводной трубкой помещают 30 г безводного глицерина и 30 г безводной щавелевой кислоты (кислоту обезвоживают осторожным нагреванием в сушильном шкафу при 95 - 100°C). Закрывают колбу пробкой с термометром, шарик которого погружают в смесь веществ. К колбе присоединяют нисходящий холодильник и приемник для дистиллята. Нагревают колбу через асбестированную сетку так, чтобы термометр показывал 110 — 115°C. Около 100°C начинается обильное выделение углекислого газа. При этом начинает отгоняться муравьиная кислота. Когда выделение углекислого газа станет слабым, добавляют вторую порцию (30 г) щавелевой кислоты и снова продолжают перегонку. При необходимости добавляют третью такую же порцию кислоты. После повторной дистилляции удается получить довольно крепкую муравьиную кислоту (тем. кип. кислоты 100°C).

Если почему-либо не удалось приготовить безводную щавелевую кислоту, можно воспользоваться кристаллической кислотой, беря ее всякий раз несколько большее количество. В этом случае будет получаться менее концентрированная кислота, так как одновременно перегоняется значительное количество воды.

Взаимодействие формиата натрия с натронной известью. Учащимся известно, что при нагревании солей карбоновых кислот с натронной известью (или едким натром) образуются соответствующие углеводороды.

Будет очень интересно предложить учащимся решить вопрос о том, какие продукты получатся при нагревании формиата натрия с натронной известью, а затем поставить соответствующий опыт и определить образующиеся вещества.

При реакции получают водород и карбонат натрия:



СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА

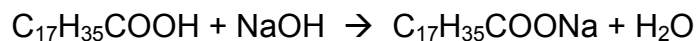
При изучении высших кислот учащиеся подробно знакомятся со свойствами бытового химического продукта — мыла и впервые на практике встречаются с веществом, обладающим двойственной функцией, — олеиновой (непредельной) кислотой.

Свойства стеариновой кислоты. Стеариновая кислота в воде нерастворима, поэтому для опытов, иллюстрирующих ее кислотные свойства, нельзя, как обычно, воспользоваться водным раствором.

а) Расплавляют немного стеарина или стеариновой свечи в фарфоровой чашке и помещают в него небольшой кусочек натрия. Наблюдается выделение газа — водорода:



б) В пробирке растворяют кусочек стеарина в органическом растворителе (эфир, хлороформ, бензол) и к полученному раствору добавляют 2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Затем вносят 1—2 капли разбавленного раствора гидроксида натрия и встряхивают пробирку. Розовой окраски раствора не наблюдается, так как стеариновая кислота нейтрализовала щелочь:



При дальнейшем прибавлении щелочи к раствору кислоты розовая окраска появляется после того, как кислота будет нейтрализована.

Добавляя щелочь к эфиру с фенолфталеином без стеариновой кислоты, наблюдают моментальное появление окраски.

в) В пробирку со спиртом добавляют 2—3 капли щелочи и 1-2 капли фенолфталеина и к полученной смеси при перемешивании прибавляют эфирный раствор стеариновой кислоты или даже твердый стеарин. При этом происходит обесцвечивание раствора вследствие нейтрализации щелочи.

Стеариновая кислота — кислота слабая. О силе стеариновой кислоты можно судить по гидролизу ее солей, например стеарата натрия $C_{17}H_{35}COONa$.

а) Растворяют в воде тонкие стружки простого мыла и добавляют спиртовой раствор фенолфталеина. Появление розовой окраски говорит о том, что стеариновая кислота — кислота слабая. Параллельно может быть испытан фенолфталеином водный раствор ацетата натрия. В этом случае розовая окраска если и появляется, то очень слабая, так как уксусная кислота сильнее стеариновой.

б) В цилиндр до половины наливают воду, а затем по стенке осторожно прибавляют небольшое количество спиртового раствора мыла с фенолфталеином. В спиртовом растворе гидролиз соли не происходит и розовая окраска не наблюдается. На границе же соприкосновения спиртового раствора соли с водой появляется розовое кольцо.

Получение мыла (стеарата натрия) из стеарина. Один из современных способов получения мыла состоит в нейтрализации кислот, получаемых окислением синтетических углеводородов или же непосредственным синтезом из водяного газа.

Кусочек стеарина (стеариновой кислоты) нагревают в химическом стаканчике с водой, пока стеарин не расплавится (темп. пл. $69^{\circ}C$), и приливают к нему понемногу раствор гидроксида натрия до полного растворения (стеарат натрия растворяется в воде). К полученному раствору прибавляют поваренную соль до насыщения.

В насыщенном растворе поваренной соли стеарат натрия не растворяется и всплывает наверх в виде хлопьев.

Получение стеариновой кислоты из мыла. Стеариновая кислота, как кислота слабая, может быть получена действием минеральной кислоты на мыло:



Как вещество не растворимое в воде, стеариновая кислота при этом выделяется из раствора.

В химическом стаканчике при нагревании готовят крепкий раствор мыла в воде. Для более быстрого растворения мыло должно быть предварительно нарезано в виде тонких стружек. Продолжая нагревать раствор мыла, прибавляют к нему раствор серной кислоты до выделения стеариновой кислоты. При охлаждении раствора 1 сверху образуется твердый слой стеариновой кислоты.

Таким способом в случае необходимости можно получить некоторое количество кислоты для классных занятий.

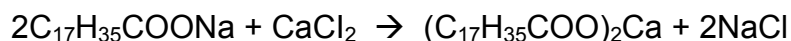
Моющее действие мыла. Мыло обладает свойством эмульгировать жиры и суспензировать твердые частички грязи.

а) Готовят, как было указано выше, раствор мыла в воде и прибавляют к нему 1 мл растительного масла. Смесь сильно взбалтывают до образования эмульсии, похожей на молоко. В другой пробирке подобным способом получают эмульсию из таких же количеств чистой воды и масла. Хотя во второй пробирке эмульсия была получена позднее, она быстро расслаивается на воду и масло. В первой же пробирке эмульсия оказывается устойчивой и не разделяется в течение всего урока.

б) В двух разных пробирках готовят суспензию сажи в воде и в мыльном растворе. Фильтруют растворы одновременно через бумажные фильтры. В первом случае фильтруется чистая вода, во втором случае мыльный раствор настолько сильно удерживает сажу, что суспензия, не разделяясь, проходит через фильтр.

Моющее действие мыла проявится еще более ярко, если фильтр с осадком сажи перевернуть на другую сторону, снова вложить в воронку и сперва пропустить через него воду, а затем мыльный раствор. Вода проходит прозрачной и не смывает сажу, мыльный же раствор совершенно очищает фильтр от сажи, становясь черным.

Действие жесткой воды на мыло. В жесткой воде мыло не дает пены и плохо мылит, так как превращается в нерастворимые в воде соли:



Хлопья нерастворимого мыла можно часто наблюдать при получении мыльного раствора в домашних условиях.

а) Раствор мыла в воде разливают в две пробирки. В одну из пробирок добавляют небольшое количество раствора хлорида кальция $CaCl_2$. При встряхивании пробирок в одной из них наблюдают образование пены, в другой — отсутствие пены и образование осадка соли кальция.

б) В один цилиндр наливают около 50 мл дистиллированной воды, в другой такой же цилиндр — 50 мл водопроводной воды (если водопроводная вода очень «мягкая», в нее добавляют немного

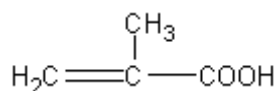
раствора хлорида кальция). В оба цилиндра приливают по 1 мл спиртового раствора мыла и встряхивают. В первом случае образуется устойчивая пена. Во втором пены нет, но образуется осадок нерастворимой соли. Во второй цилиндр продолжают добавлять раствор мыла до тех пор, пока при встряхивании не будет получаться не исчезающая пена. По количеству затраченного раствора мыла можно приблизительно судить о степени жесткости воды.

Опыт показывает, что при пользовании жесткой водой большое количество мыла расходуется на осаждение кальциевых (и магниевых) солей и что только после их осаждения мыло, как поверхностно-активное вещество (ПАВ) начинает выполнять свою основную функцию — давать пену. Чтобы сделать воду «мягкой» и не расходовать мыло нерационально, соли кальция, как известно, осаждают предварительно кипячением или с помощью специальных добавок, например соды.

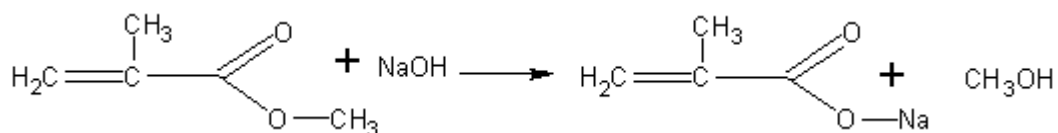
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Из класса непредельных одноосновных карбоновых кислот наибольший интерес для изучения представляют акриловая и олеиновая кислоты. Первая — как первый член гомологического ряда, производные которой имеют большое значение при получении синтетических материалов. Олеиновая кислота является представителем непредельных кислот, входящих в состав жиров.

Вместо акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ можно воспользоваться ее ближайшим и более доступным гомологом — метакриловой кислотой, эфиры которой применяются для получения широко известных полимерных продуктов (органического стекла).



Получение метакриловой кислоты (по В.В.Некрасову). Метакриловая кислота может быть получена гидролизом сложного эфира — метилметакрилата. Метилметакрилат для этого опыта может быть в свою очередь получен деполимеризацией полиметилметакрилата (органического стекла), как это описано на с. 68. Гидролиз проводится в присутствии щелочи. Метакриловая кислота при этом образует соль, из которой она может быть выделена действием более сильной кислоты:





Помещают в пробирку 2 мл метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) и 4 мл концентрированного раствора едкого натра. Чтобы смесь получилась гомогенной, добавляют 1 мл этанола и встряхивают. Через 15—20 мин переливают жидкость в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на слабом пламени. Остаток представляет собой натриевую соль метакриловой кислоты с возможной примесью щелочи. Дальнейшая задача сводится к выделению кислоты из соли. Для этого сухой остаток переносят в пробирку и, охлаждая ее водой, добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты (до кислой реакции на индикатор). После отстаивания смеси метакриловая кислота собирается сверху в виде маслянистой жидкости с характерным запахом. Кислоту переносят при помощи пипетки в другую пробирку.

Свойства метакриловой кислоты. Метакриловая кислота, будучи соединением непредельным, реагирует с бромной водой, перманганатом калия и легко полимеризуется.

а) К небольшому количеству (нескольким каплям) метакриловой кислоты приливают бромную воду и смесь встряхивают. Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения брома по месту двойной связи. Учащиеся составляют уравнение реакции.

Подобным образом проводится опыт с водным раствором перманганата калия.

б) К небольшому количеству метакриловой кислоты добавляют несколько крупинок перекиси бензоила в качестве инициатора реакции и нагревают до начала кипения. Кислота быстро полимеризуется.

Непредельность олеиновой кислоты. Олеиновая кислота является единственным представителем класса непредельных кислот, входящих в состав жиров и изучаемых в школьном курсе химии. Непредельность ее может быть проиллюстрирована действием обычных реактивов на двойную связь: бромной воды и раствора перманганата калия.

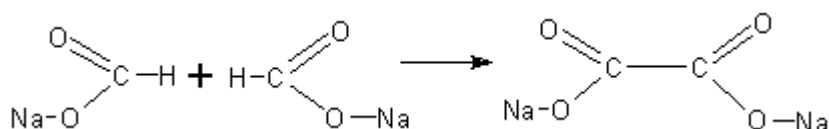
К 5—8 мл олеиновой кислоты в пробирке или колбочке приливают равный объем бромной воды или раствора перманганата калия и встряхивают. Окраска брома и перманганата калия исчезает вследствие присоединения по месту двойной связи.

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

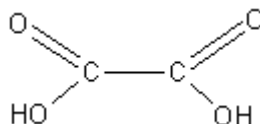
Наибольшее значение в этом разделе имеют опыты, связанные со строением щавелевой кислоты и ее двухосновностью.

Получение щавелевой кислоты из муравьиной. Первым подтверждением структурной формулы щавелевой кислоты может служить получение ее солей из солей муравьиной кислоты.

Формиат натрия при нагревании выделяет водород; одновременно образуется оксалат натрия



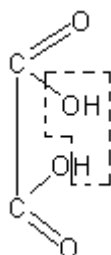
Очевидно, что из молекулы соли при этом уходит единственный атом водорода. А так как радикалы неспособны к сколько-нибудь длительному существованию, то они рекомбинируются, образуя молекулы новой соли, которой отвечает кислота



В пробирке, закрытой пробкой с вертикальной трубкой, нагревают в пламени горелки сухой формиат натрия.

Соль плавится и затем (при сильном нагревании) разлагается. Устанавливают выделение водорода, собирая его в пробирку или поджигая через некоторое время у отводной трубки.

Разложение щавелевой кислоты при нагревании с серной кислотой. Если щавелевая кислота имеет формулу



то можно предположить, что при отнятии от нее элементов воды должны выделяться углекислый газ и оксид углерода (II). Этот факт послужил бы подтверждением структурной формулы кислоты.

Учащимся можно предложить самим придумать прибор, в котором следовало бы провести эту реакцию так, чтобы обнаружить оба образующихся газа.

Опыт может быть осуществлен, например, в приборе, изображенном на рис. 32.

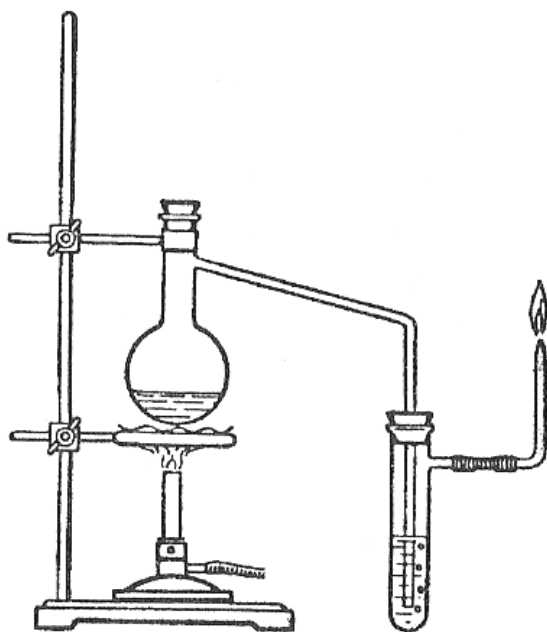


Рис. 32. Разложение щавелевой кислоты

В небольшую колбочку помещают 2—3 г щавелевой кислоты и двойной объем концентрированной серной кислоты. В пробирку с отводной трубкой наливают известковую воду. При нагревании смеси кислот на горелке известковая вода мутится. Когда можно будет предположить, что воздух вытеснен из прибора, поджигают у отводной трубки пробирки оксид углерода (II), который горит характерным синим пламенем.

Учащимся можно предложить разработать количественное проведение этого опыта, и в частности определить объемное соотношение образующихся газов. Некоторые указания к конструированию прибора им даст описание опыта разложения уксусной кислоты на углекислый газ и метан (с. 115). При этом в качестве обязательного требования необходимо поставить достижение максимальной простоты прибора.

Окисление щавелевой кислоты. Щавелевая кислота окисляется легче уксусной. Распадаясь на воду, углекислый газ и оксид углерода (II), она, очевидно, нуждается в незначительном количестве кислорода, чтобы дать конечные продукты окисления — углекислый газ и воду. Для простоты можно считать, что действие окислителя сводится к превращению угарного газа в углекислый.

В качестве окислителя может быть взят не раз применявшийся в подобных случаях перманганат калия с серной кислотой.

В небольшую колбочку с отводной трубкой наливают 5 мл концентрированного раствора щавелевой кислоты и равный объем разбавленной серной кислоты (1 : 5).

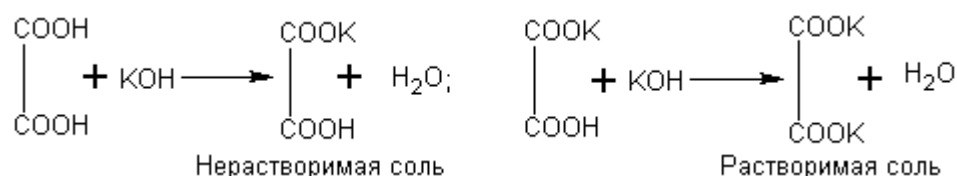
Из капельной воронки в колбу приливают постепенно 10 мл не слишком слабого раствора перманганата калия. При нагревании колбы фиолетовая окраска быстро исчезает и наблюдается энергичное выделение углекислого газа. Его пропускают в известковую или баритовую воду или же собирают в цилиндр и затем испытывают соответствующим способом. Уравнение реакции можно представить следующим образом:



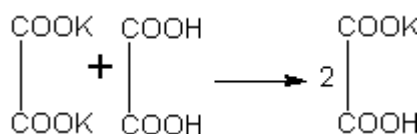
Образование кислых и средних солей щавелевой кислоты. В молекуле щавелевой кислоты имеются две карбоксильные группы, следовательно, щавелевая кислота двухосновная.

Как кислота двухосновная, щавелевая кислота может давать соли кислые и средние. Это может быть показано на реакции нейтрализации.

Растворяют 12 г щавелевой кислоты примерно в 20 мл воды и делят раствор пополам. К одной части раствора приливают понемногу концентрированный раствор гидроксида калия. Наблюдают, что сначала образуется осадок, который при дальнейшем прибавлении щелочи растворяется. Очевидно, что сначала получается кислая соль (гидрооксалат калия), нерастворимая в воде. В дальнейшем, при добавлении щелочи, эта соль превратилась в среднюю, растворимую в воде:



Если теперь к раствору средней соли прилить вторую порцию щавелевой кислоты, то снова образуется обильный осадок гидрооксалата калия:

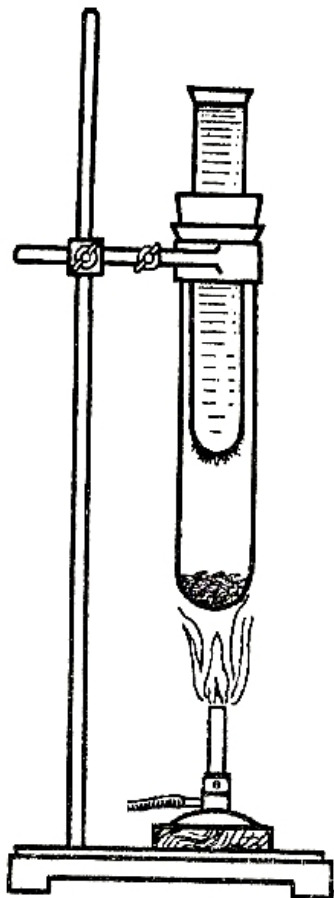
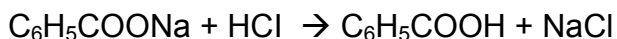


БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

Изучение бензойной кислоты на уроке не входит в программу по химии. Учителя иногда посвящают несколько минут ознакомлению с ней лишь для того, чтобы показать, как образуются кислоты в ароматическом ряду и что они собой представляют. Если ранее ставился опыт окисления бензальдегида в бензойную кислоту, здесь можно познакомить учащихся лишь с физическими свойствами ее.

Растворимость бензойной кислоты в воде. Встряхивая в пробирке очень небольшое количество кристаллов бензойной кислоты с водой, убеждаются, что заметного растворения не происходит. При нагревании пробирки происходит растворение кислоты, а при охлаждении она вновь кристаллизуется. Убеждаются, что водный раствор бензойной кислоты окрашивает лакмус в красный цвет.

Растворимость бензойной кислоты в щелочах. К небольшому количеству бензойной кислоты в пробирке прибавляют воду. Убедившись, что кислота не растворяется, добавляют по каплям крепкий раствор щелочи, пока кислота не растворится. После этого подкисляют раствор соляной кислотой. Выделяются мелкие кристаллы бензойной кислоты:



Возгонка бензойной кислоты. Собирают прибор из двух пробирок разной величины, как показано на рис. 33. В большую пробирку на дно насыпают бензойную кислоту, а маленькая пробирка наполнена холодной водой. При нагревании прибора на пламени горелки бензойная кислота возгоняется и осаждается в виде белых кристаллов на пробирке-холодильнике.

С помощью бензойной кислоты учащимися может быть осуществлена имитация «зимнего пейзажа».

На картоне (с отверстиями) или на листе пористой (фильтровальной) бумаги монтируют небольшой макет сада. Под картоном (бумагой) нагревают в фарфоровой или железной чашке бензойную кислоту, накрыв всю установку стеклянным колпаком. Возгоняющаяся кислота, проходя через отверстия в картоне или поры в бумаге, осаждается на «деревьях» в виде красивого инея. Следует остерегаться попадания паров бензойной кислоты в атмосферу.

Получение бензойной кислоты окислением бензальдегида. Бензальдегид легко окисляется в бензойную кислоту кислородом воздуха.

На стеклянную пластинку, часовое стекло или в фарфоровую чашку помещают несколько капель бензальдегида. Через несколько минут начинают появляться кристаллы. К концу урока весь альдегид превращается в кислоту.

Рис. 33. Возгонка бензойной кислоты

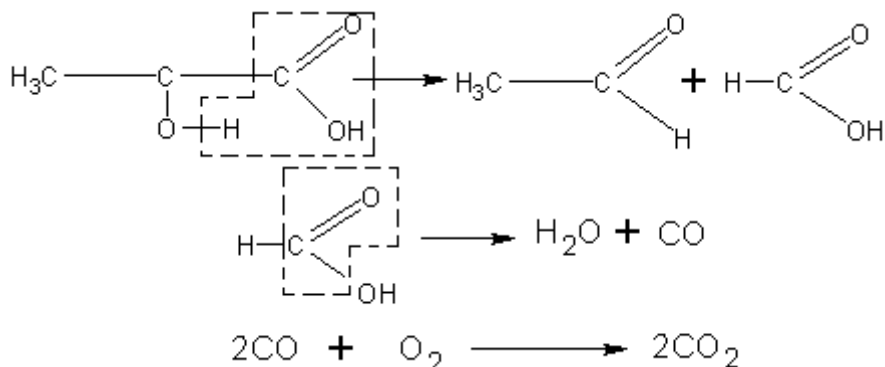
Взяв для опыта несколько миллилитров альдегида, таким способом можно получить бензойную кислоту в количестве, необходимом для демонстрации опытов с ней.

Получение бензола из бензойной кислоты (см. опыт на с. 63).

МОЛОЧНАЯ И САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТЫ

Свойства молочной кислоты. Молочная кислота является наиболее доступным и практически важным представителем оксикислот. Как известно, она образуется при скисании молока (в результате молочнокислого брожения лактозы), в процессе изготовления разнообразных молочнокислых продуктов, при силосовании кормов.

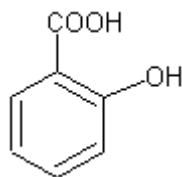
При нагревании с серной кислотой молочная кислота разлагается на уксусный ангидрид и муравьиную кислоту. Последняя в условиях опыта может разлагаться с образованием оксида углерода (II), который нетрудно обнаружить по характеру горения:



В пробирку наливают 1 мл молочной кислоты и двойное количество концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с оттянутой на конце стеклянной трубкой. Нагревают смесь веществ (в вытяжном шкафу!) до кипения и поджигают выделяющийся газ. Он горит характерным для угарного газа синеватым пламенем.

При отсутствии нагревания выделение оксида углерода (II) прекращается.

Опыты с салициловой кислотой. Салициловая кислота представляет собой ортооксибензойную кислоту.

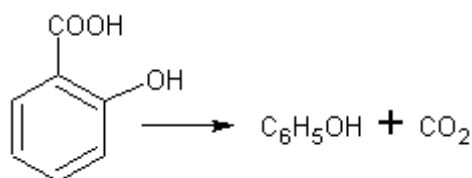


Знакомство с салициловой кислотой как веществом с двумя функциональными группами представляет значительный интерес.

а) Убеждаются в действии на лакмус водного раствора салициловой кислоты (получаемого при нагревании).

б) К раствору кислоты добавляют несколько капель раствора хлорида железа (III). Как и в случае фенола, образуется фиолетовая окраска.

в) При значительном нагревании кислота, подобно другим карбоновым кислотам, разлагается, выделяя углекислый газ:



Нагревают в пробирке с отводной трубкой кристаллы салициловой кислоты. Выделяющийся газ пропускают через известковую воду, образуется муть. Остаток в пробирке обладает резким запахом фенола.

г) Подобно бензойной кислоте, салициловая кислота возгоняется. В небольшую пробирку помещают 3—4 кристаллика салициловой кислоты, При нагревании на стенках пробирки быстро образуется белый налет кислоты, который при дальнейшем нагревании постепенно перемещается вверх, как при возгонке йода.

ГЛАВА VIII

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

Основное содержание эксперимента по данной теме составляют реакции этерификации и омыления. Сравнительная ограниченность опытов объясняется тем, что из способов получения сложных эфиров в школе рассматривается только реакция между кислотой и спиртом, а из химических свойств — только гидролиз.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

При демонстрации способа получения сложных эфиров образующийся продукт обычно собирается в виде слоя над жидкостью, что трудно наблюдать учащимся на расстоянии. Наиболее убедительный признак образования эфира — появление характерного запаха. Поэтому первое ознакомление с получением эфиров лучше всего провести в виде лабораторного опыта.

Чтобы иметь возможность познакомить учащихся с получением различных эфиров и сделать заключение о том, что реакция этерификации является общей для образования веществ данного класса, можно одновременно дать учащимся синтез разных эфиров (например, метилового, этилового эфиров уксусной кислоты, этилового эфира муравьиной кислоты и др.).

Синтез этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата). Опыт можно поставить так, чтобы одновременно показать влияние катализатора (серной кислоты) на скорость процесса.

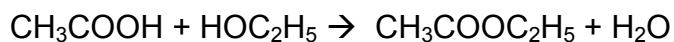
1. В пробирку наливают 0,5 мл концентрированной уксусной кислоты (эссенции) и равный объем этанола. Запах эфира не обнаруживается даже при подогревании смеси.

После этого в пробирку добавляют 0,5—1 мл концентрированной серной кислоты. Появляется запах эфира, усиливающийся при дальнейшем нагревании.

2. В широкую пробирку (колбочку) наливают по 3 мл спирта, уксусной кислоты и концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником для конденсации паров спирта и эфира и нагревают в стакане с кипящей водой в течение 3—5 мин. Затем выливают жидкость в пробирку с насыщенным раствором поваренной соли. Серная кислота, а также не прореагировавшие спирт и уксусная кислота растворяются, эфир же высаливается и образует верхний слой, при этом ощущается сильный запах. Переливают смесь в делительную воронку и отделяют эфирный слой.

3. В небольшую колбу с отводной трубкой наливают по 10 мл этанола и уксусной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Соединяют колбу с нисходящим холодильником (желательно водяным, так как точка кипения эфира 77°C) и отгоняют на кипящей водяной бане образующийся сложный эфир (до уменьшения объема в колбе наполовину).

Реакция этерификации обратима, но в этих условиях равновесие сдвигается вправо вследствие улетучивания эфира.



Вместе с эфиром частично перегоняется спирт и в некоторой степени уксусная кислота (обычно спирт для реакции берут в избытке по сравнению с теоретически рассчитанным количеством).

Добавляют немного воды к дистилляту и смесь взбалтывают. Кислота и спирт растворяются в воде, эфир собирается слоем сверху. Демонстрируют продукт в таком виде или после отделения от водного слоя с помощью делительной воронки.

. Получающийся эфир содержит еще некоторое количество спирта, кислоты и воды. Однако дальнейшая очистка его в условиях демонстрационного опыта нецелесообразна.

4. Чтобы убедительно показать учащимся отщепление воды от молекул спирта и кислоты при этерификации, можно провести реакцию, взяв в качестве катализатора безводный сульфат меди. Посинение последнего укажет на образование воды в ходе реак-

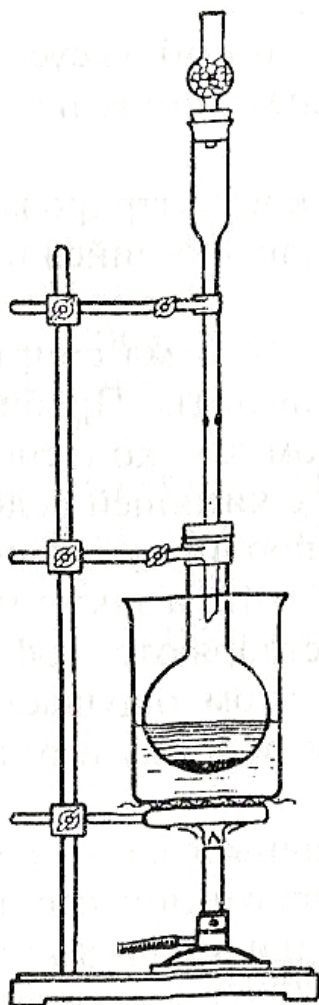


Рис. 34.
Обнаружение воды
при реакции
этерификации

ции. Некоторая сложность проведения опыта связана с тем, что для реакции требуются безводные реагенты (кислота и спирт).

В колбочку (рис. 34) наливают равные объемы спирта и кислоты и помещают 1—2 г безводного сульфата меди. К колбе присоединяют обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой для защиты от атмосферной влаги. При встряхивании колбы уже без нагревания начинается постепенное посинение сульфата меди, что указывает на начало реакции. При нагревании смеси на водяной бане в течение 10 мин соль довольно быстро синеет и образуется значительное количество эфира. Запах становится очень сильным при выливании смеси в насыщенный раствор хлорида натрия.

5. С целью получения чистого образца этилацетата опыт ставят следующим образом (рис. 35).

В круглодонную колбу с капельной воронкой и отводной трубкой наливают 10 мл спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают через асбестированную сетку, чтобы термометр, опущенный в жидкость, показывал примерно 120°C , и добавляют из капельной воронки смесь 20 мл спирта и 20 мл уксусной кислоты с той же скоростью, с какой отгоняется эфир.

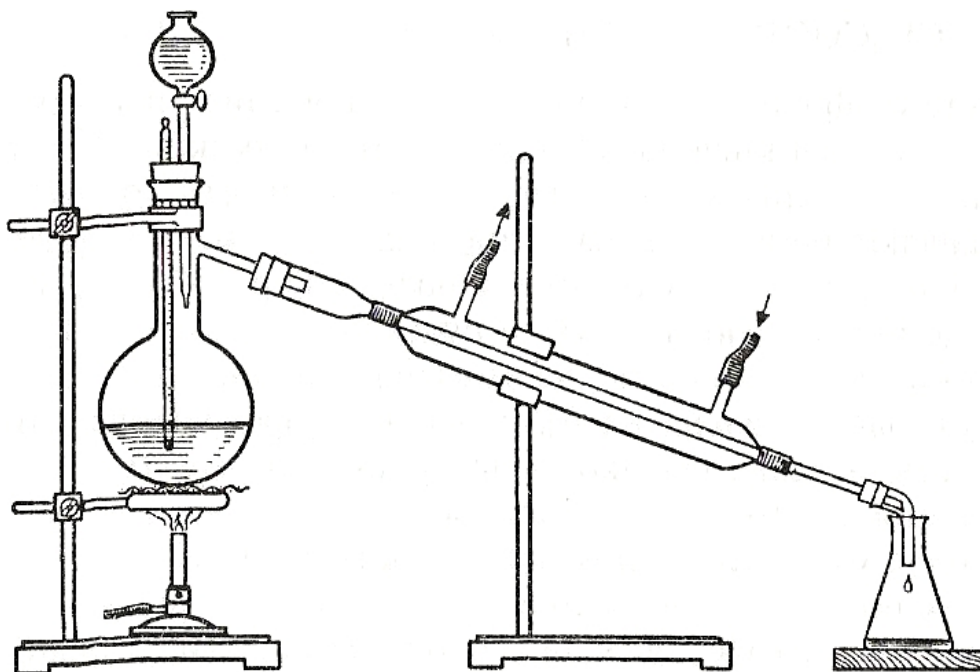
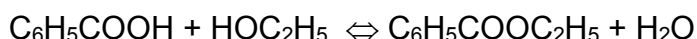


Рис. 35. Получение этилацетата

Чтобы освободить дистиллят от примеси уксусной кислоты, его нейтрализуют, добавляя постепенно насыщенный раствор карбоната натрия, контролируя с помощью лакмусовой бумажки pH среды. Смесь при этом пенится, особенно вначале, от выделяющегося углекислого газа. Отделяют эфир от водного слоя с помощью делительной воронки, взбалтывают с 10—15 мл 50-процентного водного раствора хлорида кальция. Хлорид кальция образует со спиртом молекулярное соединение и тем самым очищает эфир. Снова на делительной воронке отделяют эфир, добавляют к нему безводный сульфат натрия для связывания воды и перегоняют на водяной бане при температуре 77°C.

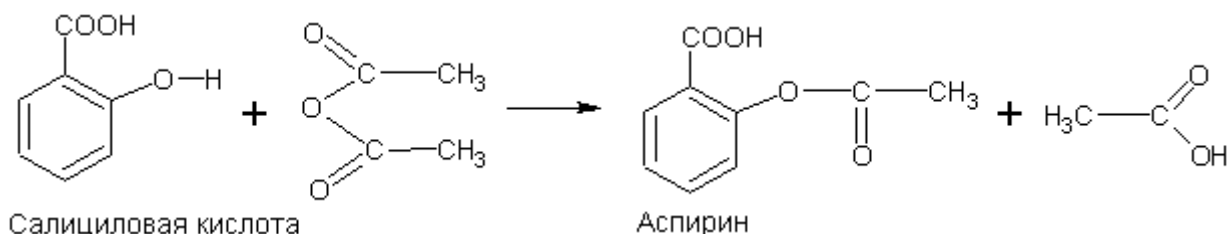
Получение этилового эфира бензойной кислоты (этилбензоата). В данном случае процесс этерификации протекает согласно следующему уравнению реакции:



В пробирке растворяют 1 г бензойной кислоты в 3-4 мл спирта и добавляют 7—8 капель концентрированной серной кислоты. При нагревании ощущается мятный запах эфира. При выливании в воду эфир всплывает наверх.

Синтез аспирина. Уксусный ангидрид является сильным ацилирующим средством и часто используется для получения сложных эфиров.

Ацилируя им салициловую кислоту (по фенольному гидроксилу), можно получить широко известное лекарственное средство — аспирин:



Как видно из формулы, аспирин одновременно является и ароматической кислотой, и сложным эфиром.

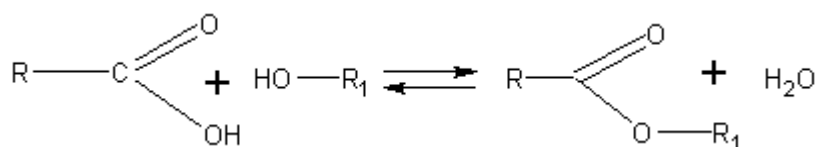
Для опыта взвешивают 1,3 г салициловой кислоты и 1,2 г уксусного ангидрида. Помещают вещества в небольшую колбочку, прибавляют к ним каплю концентрированной серной кислоты, за-

крывают колбу пробкой с обратным холодильником и нагревают смесь на водяной бане при 60°C в течение часа. Затем продолжают нагревание еще в течение часа при 90°C. После этого смесь в колбе охлаждают; отфильтровывают кристаллы аспирина (лучше это сделать на воронке Бюхнера) и промывают осадок ледяной водой. Для получения более чистого препарата необходимо дополнительно промыть его небольшим количеством холодного толуола. Сухой осадок взвешивают и определяют выход продукта по сравнению с теоретическим.

С аспирином можно проделать ряд опытов, но, разумеется, из-за недостаточной чистоты нельзя принимать его в качестве лекарства.

Гидролиз сложных эфиров. Опыты по гидролизу сложных эфиров расширяют общие представления учащихся о химической реакции, так как в весьма наглядной форме дополняют их сведениями об обратимости реакций и роли катализаторов.

Как известно, гидролиз катализируется минеральными кислотами, которые служат катализаторами и в реакции этерификации:



Не сдвигая равновесия в ту или другую сторону, минеральные кислоты значительно ускоряют наступление равновесия. Гидролиз эфиров в очень сильной степени ускоряется в присутствии щелочей, так как они связывают (превращают в соль, т.е. омыляют) образующуюся кислоту, вследствие чего реакция идет до конца в сторону разложения эфира.

а) В три пробирки помещают по несколько капель этилацетата. В одну пробирку приливают воду в таком количестве, чтобы эфир только растворился в ней, в другую пробирку приливают раствор щелочи, в третью — раствор серной кислоты. Пробирки встряхивают и оставляют стоять или нагревают на водяной бане (в стакане с горячей водой). Через некоторое время убеждаются, что в пробирке со щелочью запах эфира быстро исчезает, в пробирке с кислотой он ослабевает, а в пробирке с водой остается без изменений.

В пробирке с кислотой удастся обнаружить пары уксусной кислоты с помощью влажной лакмусовой бумажки (серная кислота нелетуча). В пробирке с водой не удастся обнаружить кислоту даже в растворе (если препарат эфира был чистым).

б) В две пробирки помещают по 2 мл этилового эфира бензой-

ной кислоты. В одну пробирку приливают около 8 мл раствора серной кислоты (1 : 1), в другую — такой же объем воды. Нагревают пробирки в течение нескольких минут в пламени спиртовки. При охлаждении в первой пробирке выпадает осадок — кристаллы бензойной кислоты, во второй пробирке осадок не образуется, так как гидролиз не прошел.

в) В колбочку наливают 1 мл этилацетата и растворяют его в воде (около 20 мл). Убеждаются, что раствор (в отдельной пробе) не изменяет окраски лакмуса. Добавляют к раствору в колбе 2—3 капли фенолфталеина и очень немного раствора гидроксида натрия, чтобы только появилось не исчезающее при взбалтывании розовое окрашивание. Закрывают колбу пробкой с обратным холодильником и нагревают смесь в пламени горелки до кипения, после чего дают смеси остыть. Окраска фенолфталеина исчезает, так как щелочь нейтрализуется образующейся при гидролизе кислотой. Добавляют еще несколько капель щелочи и снова нагревают смесь до исчезновения окраски,

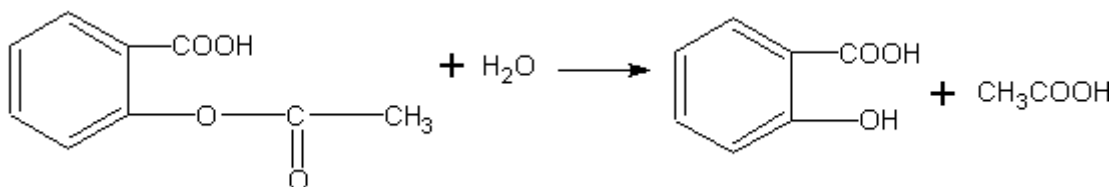
Прибавляя к образующемуся нейтральному раствору раствор хлорида железа (III), убеждаются в появлении уксусной кислоты при гидролизе эфира.

г) При длительном омылении эфира щелочью можно провести глубокий гидролиз и не только обнаружить, но и выделить образующиеся продукты.

Опыт можно дать для самостоятельной разработки учащимися.

Идея его такова. Если эфир кипятить со щелочью (25—30-процентной), взяв ее с некоторым избытком против количества, необходимого для нейтрализации образующейся кислоты, то через некоторое время эфирный слой вследствие гидролиза совершенно исчезнет. Чтобы эфир и спирт при этом не улетучивались (уксусная кислота будет в виде соли), кипячение следует вести в колбе с обратным холодильником. Пары спирта после окончания опыта могут быть обнаружены по их горению. Кроме того, спирт можно отогнать и обнаружить иодоформной реакцией. Раствор ацетата натрия со щелочью можно обработать концентрированной серной кислотой, после чего отогнать уксусную кислоту.

Гидролиз аспирина. По месту сложноэфирной группировки аспирин может подвергаться гидролизу с образованием салициловой и уксусной кислот:

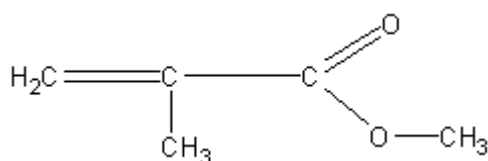


Салициловая кислота, содержащая в молекуле фенольный гидроксил, может быть обнаружена при помощи раствора хлорида железа (III).

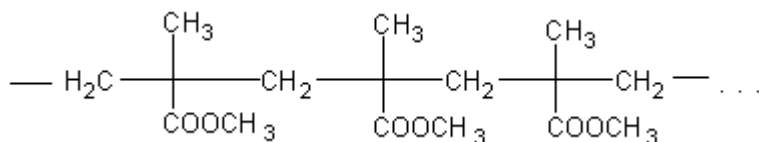
Очень небольшое количество аспирина (примерно 0,1 г) растворяют в 4—5 мл воды. Часть раствора испытывают 1—2 каплями раствора хлорида железа. Характерной для фенолов окраски не наблюдается.

Другую часть раствора аспирина кипятят 2—3 мин и после охлаждения также испытывают хлоридом железа. В данном случае наблюдается характерное окрашивание, свидетельствующее о появлении в растворе салициловой кислоты (фенольного гидроксила).

Получение метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) из органического стекла. Органическое стекло (плексиглас) широко применяется сейчас в технике и для изготовления многих предметов повседневного обихода (чернильницы, ручки, шкатулки, мундштуки, пуговицы и т.п.). Оно представляет собой полимер метилового эфира метилакриловой (метакриловой) кислоты



Строение полимера можно изобразить в виде следующей схемы:



В предыдущих темах учащиеся познакомились со свойствами высокомолекулярных веществ и с их получением путем полимеризации и поликонденсации. На примере данного эфира можно их познакомить с разложением (деполимеризацией) высокомолекулярного продукта.

Опыт очень легко осуществляется и производит большое впечатление на учащихся.

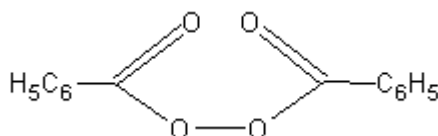
В пробирку или колбочку с отводной трубкой и нисходящим воздушным холодильником насыпают стружки или мелкие кусочки органического стекла. Нагревая колбу через асбестовую сетку или на голом пламени, деполимеризуют органическое стекло и перегоняют образующийся при этом эфир. Перегонку можно производить без контроля термометром. До полного разложения всего органического стекла опыт лучше не доводить, так как продукт начинает обугливаться и колбу после опыта бывает трудно отмыть. В

приемнике собирается прозрачная, бесцветная жидкость с эфирным запахом — метилметакрилат.

Если эфир имеет слегка желтую окраску, его повторно перегоняют, отбирая фракцию в интервале 97-103°C (чистый эфир кипит при 100°C).

Получение полиметилметакрилата. Превращение метилового эфира метакриловой кислоты в высокомолекулярный продукт — полиметилметакрилат — наиболее доступный для школы пример реакции полимеризации.

Наливают в пробирку около 10 мл очищенного метилметакрилата, добавляют очень немного сухой перекиси бензоила (0,05 г) и встряхивают до растворения.



Затем реакционную смесь нагревают на водяной бане при 80—85°C. Через 15-20 мин замечается увеличение вязкости жидкости. При дальнейшем нагревании жидкость постепенно превращается в твердую стекловидную массу. Пробирку разбивают и извлекают стерженек образовавшегося полимера. Можно получить окрашенный образец, если к исходному мономеру добавить небольшое количество органического красителя. Иногда полимеризацию метилового эфира метакриловой кислоты удастся наблюдать без применения катализатора при длительном стоянии жидкости.

Опыты с полиметилметакрилатом. Кроме деполимеризации с полиметилметакрилатом можно провести следующие опыты.

а) Нагревают над пламенем горелки или на асбестовой сетке пластинку из органического стекла, затем сгибают ее. Убеждаются, что полимер обладает свойством термопластичности.

б) Поджигают кусочек полиметилметакрилата. Он горит голубым некоптящим пламенем с характерным потрескиванием; ощущается эфирный запах.

ЖИРЫ

Школьные опыты по разделу жиров немногочисленны. Но так как жиры играют исключительную роль в жизни человека и учащиеся повседневно имеют с ними дело, следует стремиться к тому, чтобы на внеклассных занятиях и в виде домашних работ был поставлен с жирами целый комплекс работ практического значения.

Растворимость жиров. В 4 пробирки наливают по 1 мл воды, спирта, бензина и эфира и помещают примерно по одинаковому кусочку жира или по несколько капель растительного масла. Про-

бирки встряхивают и наблюдают, что жир лучше всего растворяется в эфире. Пробирки, где растворение идет плохо, подогревают на горелке. Убеждаются, что в воде жир не растворяется даже при нагревании.

Несколько капель раствора жира в эфире и бензине наносят на фильтровальную бумагу. Наблюдают образование жирных пятен на бумаге после испарения растворителя.

Экстрагирование жиров и масел. Растворимостью жиров и масел в органических растворителях пользуются для извлечения их из отходов скотобоен, из семян, а также для удаления жировых пятен с одежды и т.д. В качестве растворителей используются, кроме указанных выше веществ, дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$, четыреххлористый углерод CCl_4 и др.

а) В небольшую колбочку насыпают 5 г предварительно измельченных в ступке сухих семян льна или подсолнечника и наливают 10—15 мл бензина, дихлорэтана или четыреххлористого углерода.

Измельчение семян должно быть по возможности тщательным. С этой целью растирание можно производить, смешав семена с чистым речным песком. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником и кипятят на горелке через асбестовую сетку в течение 10—15 мин. Затем отфильтровывают раствор жира и наблюдают жировое пятно на бумаге после испарения растворителя. Образование небольшого количества масла можно наблюдать и при осторожном выпаривании из фарфоровой чашки.

б) Довольно простой способ извлечения масла состоит в следующем: 2-3 г тонко измельченных в ступке семян подсолнечника или льна помещают в колбу, приливают 25—30 мл диэтилового эфира и закрывают колбу корковой пробкой. Встряхивают колбу время от времени в течение часа. Полученный раствор масла в эфире фильтруют (при погашенных горелках). Остаток семян в колбе промывают дважды небольшими порциями эфира, которые затем также фильтруют и присоединяют к основному раствору. Эфир отгоняют из раствора на водяной бане.

Учащимся может быть предложено произвести необходимые взвешивания при проведении опыта и вычислить содержание масла в семенах.

в) В лаборатории для извлечения масел из семян часто пользуются специальными приборами — экстракторами. Экстрактор (рис. 36) состоит из трех частей: колбы, где нагревается растворитель, экстрактора, где происходит процесс растворения, и обратного холодильника, предназначенного для улавливания паров растворителя.

Измельченные семена или другой материал, подвергающийся экстракции, помещают в гильзу из фильтровальной бумаги. Гильзу готовят, свертывая полоску фильтровальной бумаги в трубку и загибая края на одном конце внутрь трубки. В такую гильзу сначала помещают немного ваты, затем на нее насыпают материал, подвергаемый экстракции, снова кладут немного ваты и загибают внутрь верхние края гильзы. Гильзу помещают в экстрактор, а в колбу наливают растворитель (диэтиловый эфир) и герметично соединяют части аппарата. Нагревают колбу на водяной бане. Пары растворителя поднимаются в холодильник (обязательно заполненный водой) и конденсируются в нем. Жидкость из холодильника стекает в экстрактор, растворяет вещество и, заполнив экстрактор до определенного уровня, переливается по зигзагообразной сифонной трубке в колбу. За час кипячения растворителя может произойти 6—8 заполнений экстрактора и возвращений жидкости в колбу. Концентрация экстрагируемого вещества в колбе при этом все время возрастает. После отгонки растворителя получают нужный продукт.

Плавление и затвердевание жиров. Жиры представляют собой смесь различных веществ, преимущественно эфиров глицерина. Поэтому они, как и нефть, не имеют постоянной температуры кипения и плавления. Температурой плавления жира считается та конечная температура, при которой плавящийся жир превращается в прозрачную жидкость. Температурой застывания считается та максимальная температура, при которой происходит затвердевание жира.

Определение температуры плавления и затвердевания жира может быть выполнено в приборе, изображенном на рис. 37.

В пробирку помещают 2—5 г жира и закрывают пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит термометр, шарик которого находится в жире. Другое отверстие служит для выхода воздуха. Нагревают пробирку с жиром в стакане с водой. Наблюдают начало плавления жира, но в качестве температуры плавления отмечают ту температуру, при которой жир становится прозрачным.

Для определения температуры затвердевания в пробирку наливают растительное масло и охлаждают снегом или смесью снега с солью (в зависимости от сорта масла).

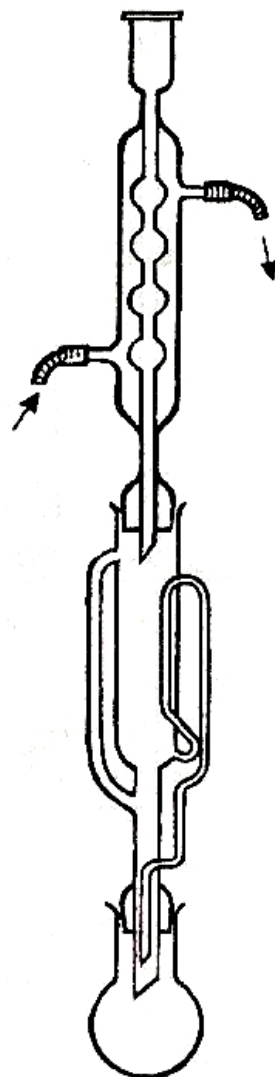


Рис. 36.
Экстрактор

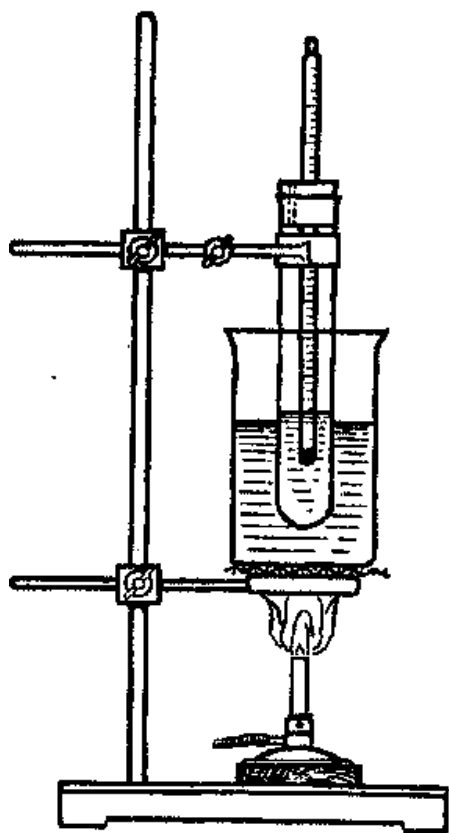


Рис. 37. Определение температуры плавления жира

Чтобы охлаждение его было более равномерным, масло необходимо постоянно помешивать.

Когда масло начнет затвердевать, понижение столбика ртути вначале прекращается, затем уровень ртути немного повышается, после чего снова начинает падать. Максимальную температуру отмечают как температуру застывания масла.

Реакции непредельных жиров (масел).

Растительные масла в своем составе содержат глицериды непредельных кислот, таких как, олеиновая, линоленовая и др. Известно, что эти кислоты способны обесцвечивать бромную воду и раствор перманганата калия. Отметим, что аналогичным образом они ведут себя и в связанном состоянии, в виде жира.

а) В демонстрационную пробирку наливают 5 мл жидкого масла (льняное, подсолнечное и др.) и концентрированную бромную воду (насыщенный раствор). При встряхивании пробирки бром обесцвечивается (белый фон!), образуется твердый продукт присоединения брома к глицериду. Таким же способом можно провести реакцию с раствором перманганата калия и испытать на непредельность другие масла (оливковое, кокосовое, рыбий жир).

Испытание различных масел с помощью перманганата калия может быть дано в качестве

домашнего задания.

б) Кроме брома к непредельным жирам по месту двойной связи присоединяются хлор и иод. К 3—5 мл растительного масла добавляют 5 капель спиртового раствора йода. Встряхивают смесь и прибавляют к ней раствор крахмала. Синее окрашивание не образуется, так как иод вступил в реакцию с жиром. В контрольном опыте наблюдают синее окрашивание.

Реакцию с йодом используют на практике для характеристики жиров, так как по количеству расходуемого йода на насыщение двойных связей, по так называемому йодному числу, можно судить о степени непредельности жира.

Определение степени непредельности жиров. В непредельных углеводородных радикалах жиров может содержаться различное количество двойных связей. О степени непредельности жиров можно судить по количеству обесцвечиваемой ими бромной воды.

В пробирки помещают по 2-3 капли различных жиров (твердые жиры предварительно растапливают): свиного сала, коровьего масла, подсолнечного масла и др. Приливают к жирам по 1 мл четыреххлористого углерода или другого органического растворителя. Затем из бюретки добавляют в пробирки раствор брома до тех пор, пока окраска его не будет исчезать.

Сравнивают количество бромной воды, пошедшей на реакцию с разными жирами, и располагают жиры в ряд по возрастающей степени неопределенности.

Определение содержания кислот в жирах. В жирах обычно всегда содержится некоторое количество свободных жирных кислот. Количество кислот возрастает при длительном хранении жиров вследствие частичного их разложения. С разложением жиров связано их прогоркание. О количестве кислот в жире можно судить по количеству щелочи, идущей на нейтрализацию их в определенной навеске жира: по так называемому числу кислотности. Можно поставить два параллельных опыта: определение числа кислотности в свежем и прогорклом масле.

В конической колбочке растворяют 2 г животного масла в смеси 5 мл спирта и 5 мл эфира. К раствору добавляют 2 капли фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором щелочи (добавляя его из бюретки по каплям) до появления розовой окраски, остающейся после встряхивания.

Вычисляют, сколько миллилитров раствора щелочи расходуется в том и другом случае на нейтрализацию 100 г жира. Убеждаются, что кислотное число прогорклого масла выше, чем свежего.

Омыление жиров. Получение мыла из жиров может быть выполнено в различных вариантах. Эти варианты отличаются друг от друга как по степени полноты гидролиза жира, так и по тому, в водной или спиртовой среде производится омыление. Производственный процесс осуществляется, как известно, в водной среде, но так как он идет довольно медленно, то на уроке омыление можно провести в спиртовом растворе. Спирт, обладающий свойством растворять не только щелочь, но и жир, создает гомогенную среду, что значительно ускоряет реакцию.

а) К 4—5 г топленого свиного сала или коровьего масла в колбочке приливают смесь 10 мл спирта, 5 мл воды и 2—3 г едкого кали. Колбочку закрывают пробкой с воздушным обратным холодильником (для конденсации паров спирта) и нагревают на горелке, время от времени перемешивая жидкость. Примерно через 10 мин кипячения омыление заканчивается, так как проба целиком растворяется в горячей дистиллированной воде (отсутствие жира). Часть полученного раствора выливают в стаканчик с 20—25 мл насыщен-

ного раствора поваренной соли. На поверхности выделяется (высаливается) мыло, которое собирают, отжимают в тряпке и используют для опытов (растворение в воде, образование пены, выделение жирных кислот при действии на него минеральных кислот). К другой части раствора прибавляют соляную кислоту. Выделяются нерастворимые в воде жирные кислоты.

б) В большой фарфоровой чашке расплавляют 10 г свиного или говяжьего жира и прибавляют 30 мл 30—35-процентного водного раствора щелочи. Смесь кипятят в пламени горелки, помешивая стеклянной палочкой, остерегаясь разбрызгивания. По мере выкипания в чашку добавляют воду. Минут через 10-15 пипеткой отбирают немного жидкости в пробирку с горячей водой. При взбалтывании получается непрозрачный раствор (эмульсия), так как часть жира к этому времени еще не разложится. Нагревание продолжают до тех пор, пока проба будет полностью растворяться в воде, образуя обильную пену. Это наступает примерно через час или более. После этого раствор упаривают минут 10 до образования густой массы (клеевого мыла) и охлаждают.

Часть полученного раствора выливают в стакан с насыщенным раствором хлорида натрия. Мыло всплывает в виде хлопьев (высаливается). Его собирают, отмывают, если нужно, водой от щелочи, а затем сплавляют в однородную массу. Пробуют мыть им руки и выполняют опыты, описанные ранее (с. 126).

Часть раствора обрабатывают соляной кислотой до выделения слоя жирных кислот. Если жидкость охладилась, кислоты выделяются в виде твердого слоя. Отфильтровывают осадок кислот, а фильтрат нейтрализуют осторожно содой и выпаривают медленно на водяной бане (не на голом огне, так как при сильном нагревании глицерин улетучивается с парами воды). Получают сиропобразный раствор глицерина. До полного удаления воды процесс можно не доводить.

Неудовлетворительные результаты опыта бывают иногда из-за того, что учащиеся не хватает терпения провести гидролиз до конца, и поэтому вместо мыла они иногда извлекают неразложившееся сало и, конечно, получают совершенно отрицательный результат при попытке вымыть этим продуктом руки.

В качестве классной демонстрации этот опыт может быть осуществлен в следующих вариантах:

1. Готовят смесь веществ для опыта, как сказано выше, и начинают ее нагревать. После этого сразу же переходят к опыту, начатому учащимися на внеклассных занятиях, в котором омыление жира доведено почти до конца. Заканчивают омыление, как указано выше, извлекают полученные продукты, устанавливают их природу.

2. Если урок химии двухчасовой, то начинают опыт, как указано выше, и поручают вести его подготовленному для этой цели ученику. Пока опыт идет, в классе разбираются следующие вопросы урока (например, получение стеарина, мыла и глицерина в промышленности, гидрогенизация жиров, проблема синтеза жиров и т.п.). Когда гидролиз в опыте закончится, внимание учащихся снова привлекается к нему, и последующие операции по выделению и исследованию продуктов служат одновременно средством повторения и закрепления материала.

ГЛАВА IX

УГЛЕВОДЫ

Тема «Углеводы» по насыщенности экспериментом занимает одно из первых мест в курсе органической химии. Здесь могут быть ярко показаны свойства веществ, играющих исключительную роль в жизни человека; здесь находят практическое использование ранее полученные учащимися знания (распознавание многоатомных спиртов, альдегидов и т.п.), дополняется экспериментальный материал предыдущих тем (получение спирта из полисахаридов), раскрываются важные процессы современной химической промышленности (гидролиз древесины, получение искусственного шелка и др.).

ГЛЮКОЗА

При изучении глюкозы преимущественное значение имеют опыты, иллюстрирующие ее химические свойства и обосновывающие ее строение. На примере глюкозы впервые дается вывод структурной формулы полифункционального соединения.

Если при изучении спиртов не демонстрировалось брожение глюкозы или сахарозы, этот опыт ставится в данном разделе.

Получение глюкозы гидролизом полисахаридов целесообразно рассмотреть позднее в связи с изучением химических свойств крахмала и клетчатки, когда процесс может быть лучше понят учащимися.

Физические свойства глюкозы. Учащиеся предварительно знакомятся с внешним видом и вкусом глюкозы.

а) Растворяют глюкозу в пробирке с водой до получения насыщенного раствора. Затем растворяют дополнительное количество ее при нагревании. Отмечают, сильно ли влияет нагревание на изменение растворимости глюкозы.

б) В двух пробирках растворяют в равных объемах воды по 5 г глюкозы и обыкновенного сахара (сахарозы). Убеждаются, что раствор сахарозы имеет более сладкий вкус.

Реакции спиртовых групп глюкозы. При ознакомлении с молекулярной формулой глюкозы $C_6H_{12}O_6$ внимание учащихся может быть обращено на значительное содержание кислорода в этом веществе. Учащимся уже известен ряд кислородсодержащих органических веществ (спирты, альдегиды, кислоты и др.). Поэтому может быть поставлен вопрос: не содержит ли глюкоза ранее изученные функциональные группировки атомов? Испытывая раствор глюкозы лакмусом, убеждаются, что глюкоза не является кислотой.

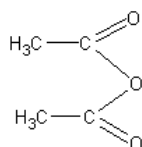
Исходя из наличия большого количества атомов кислорода в молекуле, можно высказать предположение о принадлежности глюкозы к многоатомным спиртам и проверить это предположение реакцией с гидроксидом меди (II), известной учащимся по многоатомному спирту — глицерину.

Так как гидроксид натрия в этой реакции должен быть в избытке (с. 90), то опыт лучше продемонстрировать в следующем порядке.

В демонстрационной пробирке или в стакане к 50 мл 10-процентного раствора глюкозы приливают около 10 мл раствора едкого натра и по каплям добавляют раствор сульфата меди. При взбалтывании смеси наблюдают образование темно-синей окраски — результат взаимодействия гидроксида меди (II) с глюкозой. Чтобы учащиеся сознательно отнеслись к этому опыту, следует с ними вспомнить предварительно образование глицерата меди.

Дальнейшим шагом в изучении строения глюкозы было бы определение числа гидроксильных групп в молекуле. Однако экспериментальное решение этого вопроса в школьных условиях затруднительно. Поэтому учитель лишь сообщает, что число гидроксильных групп в молекуле глюкозы может быть выяснено на основе изучения реакции этерификации. Известен, например, пентауксусный эфир глюкозы*. Поскольку уксусная кислота одноосновна, то очевидно, что в молекуле глюкозы содержится пять гидроксильных групп. Так как гидроксильные группы (что известно учащимся) могут находиться лишь у разных атомов углерода, то делается заключение о том, что с ними связано 5 углеродных атомов в молекуле глюкозы.

* практически пятиуксусный эфир получается действием на глюкозу не уксусной кислоты, а уксусного ангидрида

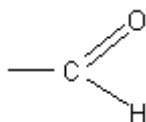


Дальнейшая задача будет заключаться в том, чтобы установить, какая еще функциональная группа находится у шестого атома углерода. Поскольку это не гидроксильная (спиртовая) и не карбоксильная (кислотная) группа, то можно предположить: не является ли она альдегидной?

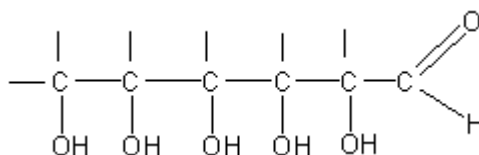
Реакция альдегидной группы. Учащимся известна характерная реакция альдегидов — реакция серебряного зеркала. Этой реакцией и пользуются, чтобы проверить, не является ли глюкоза альдегидом, одновременно с принадлежностью ее к многоатомным спиртам.

а) В хорошо вымытую (щелочью, а затем хромовой смесью и водой) колбочку наливают 20 мл аммиачного раствора гидроксида серебра и прибавляют 10 мл 10-процентного раствора глюкозы. Смесь слегка нагревают, держа колбочку над пламенем горелки или поместив ее в стакан с горячей водой. Быстро образуется ровный блестящий слой серебра. При добавлении раствора глюкозы к аммиачному раствору гидроксида серебра вначале образуется темный осадок. Он не мешает появлению зеркала при нагревании смеси.

Опыт с несомненностью устанавливает наличие альдегидной группы атомов в молекуле глюкозы.



Если принять теперь во внимание, что атомы углерода составляют прямую цепь, то расшифрованную часть молекулы можно будет изобразить в таком виде:



Оставшиеся 6 атомов водорода присоединены, очевидно, за счет неиспользованных валентностей атомов углерода.

б). Реакция с гидроксидом меди (II). Если со второй характерной реакцией альдегидов — восстановлением гидроксида меди — учащиеся ранее не были ознакомлены (с. 101), то ее необходимо рассмотреть здесь. Она потребуется в дальнейшем при определении продуктов гидролиза полисахаридов. При нагревании альдегидов с гидроксидом меди (II) прежде всего образуется желтый осадок гидроксида меди (I), который при дальнейшем нагревании превращается в красный оксид меди (I).

В демонстрационной пробирке к 10—15 мл 10-процентного раствора глюкозы приливают равный объем разбавленной щелочи и 1 мл разбавленного раствора сульфата меди (II). Нагревают в пламени спиртовки образовавшийся темно-синий раствор. Наблюдают образование желтого, а затем красного осадка.

Чтобы образование красного осадка было отчетливым, не следует пользоваться концентрированными растворами щелочи и медного купороса и нельзя приливать сульфата меди слишком много (должен быть избыток щелочи). При несоблюдении этих условий вместо красного осадка иногда образуется желтый или бурый осадок (вследствие частичного образования черного оксида меди (II)).

Доказательство принадлежности глюкозы одновременно к многоатомным спиртам и альдегидам может быть проведено в одном опыте. Такой опыт требует очень немного времени и уместен при обобщающих ответах учащихся и на практических занятиях.

К раствору глюкозы приливают раствор щелочи и, как было описано выше, очень немного раствора сульфата меди. Появляется темно-синее окрашивание, что свидетельствует о принадлежности глюкозы к многоатомным спиртам. При нагревании раствора сначала образуется желтый, а затем красным осадок оксида меди (I), что указывает на наличие в глюкозе и альдегидной группы.

Обнаружение глюкозы во фруктах и ягодах. С помощью реакции восстановления гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ проверяют наличие глюкозы в виноградном соке, цветах клевера, меде, соке малины, в спелых яблоках и т.п.

Брожение глюкозы. Демонстрация брожения глюкозы необходима в том случае, если соответствующий опыт не ставился при изучении спиртов. Опыт выполняют, пользуясь приведенным ранее описанием (с. 82).

САХАРОЗА

Изменение сахара при нагревании. Опыты нагревания сахара могут быть поставлены как в виде демонстрации, так и в виде домашней работы учащихся.

Нагревают в пробирке или фарфоровой чашке толченый сахар до плавления (160°C). Выливают часть расплава на бумагу. По мере остывании образуется леденец.

При более сильном нагревании (до 200°C и выше) сахар окрашивается в желтый цвет, при этом образуется карамель. Если са

хар нагревают далее, он еще более темнеет и наконец обугливается, выделяя белый дым: сухая перегонка. Выделяющиеся газообразные продукты можно поджечь. Легко можно составить коллекцию разнообразных продуктов, образующихся при нагревании сахара. При всяком изменении окраски часть расплава отливают в маленькую пробирочку, где он и застывает. Пробирочки монтируют на щитке в порядке углубления окраски сахара.

Обугливание сахара концентрированной серной кислотой. Серная кислота, отнимая у сахара молекулы воды и частично окисляя его, освобождает чистый углерод.

В небольшом химическом стакане смачивают водой 10 г толченого сахара и прибавляют равный объем концентрированной серной кислоты. Через непродолжительное время сахар начинает обугливаться и сильно вспучиваться за счет выделения газов (CO_2 и SO_2). Если черная масса станет выходить из стакана, его следует поставить в кристаллизатор.

Обнаружение гидроксильных групп в сахаре. С гидроксидами металлов сахар как вещество, богатое гидроксильными группами, дает сахараты.

а) Взаимодействие с гидроксидом меди (II). В демонстрационной пробирке или химическом стакане получают небольшое количество гидроксида меди (II) взаимодействием растворов медного купороса и едкого натра. Приливают к осадку раствор сахарозы. Образуется синий раствор сахарата меди.

б) Взаимодействие с гидроксидом кальция. С гидроксидом кальция сахароза образует растворимые в воде сахараты (например, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$), дающие при нагревании осадок трисахарата $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO}$ и разрушающиеся при пропускании углекислого газа. Образование растворимых сахаратов и разрушение их углекислым газом лежат в основе технического извлечения сахара из свеклы.

К 20-процентному раствору сахара прибавляют постепенно известковое молоко (не известковую воду!), постоянно перемешивая жидкость. Гидроксид кальция при этом растворяется.

Чтобы показать, что растворение извести происходит вследствие образования сахарата, ставят параллельный опыт: приливают такое же примерно количество известкового молока к воде того же объема, что и взятый раствор сахара. Заметного растворения мути в этом случае не наблюдается.

После того как растворение извести в растворе сахара прекратится, сливают прозрачный раствор (при необходимости фильтруют) и делят его на две части.

Одну часть нагревают до кипения: образующийся трехкальциевый сахарат выпадает в осадок

Во вторую часть раствора пропускают углекислый газ и наблюдают образование осадка карбоната кальция.

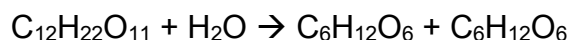
Опыт можно провести более быстро, если к раствору сахара сразу прилить избыток известкового молока, отфильтровать раствор сахарата, разделить его на 2 части и затем поступить, как указано выше.

Отношение сахарозы к раствору оксида серебра и гидроксида меди (II).

К аммиачному раствору оксида серебра прибавляют раствор сахарозы и поступают, как указано для альдегидов. Восстановление серебра не наблюдается.

К раствору сахарозы прибавляют половинный объем раствора едкого натра и затем немного раствора сульфата меди (II). При нагревании смеси красный осадок оксида меди (I) не образуется.

Гидролиз сахарозы. Известно, что в обычных условиях гидролиз сахарозы идет очень медленно. Скорость его сильно возрастает при действии катализаторов (энзимов или кислот). Продуктами гидролиза сахарозы являются глюкоза и фруктоза:



а) В две демонстрационные пробирки помещают по кусочку пиленого сахара, растворяют сахар в равных объемах воды (примерно в 15 мл). В одну из пробирок добавляют 1 мл раствора соляной кислоты. Содержимое обеих пробирок кипятят в течение 3-5 мин. После этого нейтрализуют кислоту щелочью и оба раствора испытывают на реакцию восстановления гидроксида меди (II).

Раствор, где кипячение производилось в присутствии кислоты, восстанавливает $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в Cu_2O . В нем, следовательно, прошел гидролиз с образованием моносахаридов. Кипячение же без катализатора оказалось недостаточным для гидролиза.

б) Гидролизом сахарозы с кислотой можно получить искусственный мед, так как мед представляет собой в основном смесь тех же продуктов (глюкозы и фруктозы), которые образуются при гидролизе сахарозы.

Пять кусочков пиленого сахара растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 0,5-1 мл разбавленной химически чистой серной кислоты и нагревают на водяной бане в течение часа. Затем раствор охлаждают, нейтрализуют кислоту мелом (при нейтрализации щелочью в растворе осталась бы соль), добавляя порошок его мелкими порциями, пока не перестанет выделяться углекислый газ, и отфильтровывают осадок сульфата кальция. Раствор упаривают на водяной бане до состояния сиропа, не давая ему при этом подгорать, и пробуют на вкус.

В опыте не следует брать много кислоты, так как каталитичес-

кое действие ее от этого почти не изменяется, а избыток ее разрушает фруктозу.

в) Получение искусственного меда можно упростить, если в качестве катализатора воспользоваться кислотой, не требующей дальнейшей нейтрализации и фильтрации.

К 100 мл водного раствора сахара, имеющего вид негустого сиропа, прибавляют примерно 1 г лимонной кислоты и нагревают раствор на водяной бане в течение 30-40 мин. Получающаяся смесь глюкозы и фруктозы напоминает по вкусу мед. Для придания ей аромата можно прибавить немного натурального меда.

Получение сахара из свеклы. Как показывает практика, учащиеся с большим желанием ставят работу по извлечению сахара из свеклы, несмотря на трудоемкость этого опыта. Их привлекает здесь возможность копировать в миниатюре все важнейшие процессы промышленного способа получения сахара. В процессе работы может быть сконструирована установка той или иной степени сложности, которая может быть показана в классе при рассмотрении основных этапов технологии производства сахара.

а) 400—500 г сахарной свеклы хорошо промывают и нарезают в виде мелкой стружки или истирают на терке. Свеклу помещают в большой химический стакан, добавляют к ней равное количество горячей воды и смесь нагревают полчаса при 70—80°C. Полученный раствор сливают, а к свекле добавляют новую порцию горячей воды и снова нагревают. Через тот же промежуток времени образовавшийся раствор прибавляют к ранее полученному и ту же операцию повторяют в третий раз. Так, применяя всякий раз чистую воду, удастся полнее извлечь сахар из свеклы, чем при однократной обработке свеклы большим количеством воды.

Полученный сок фильтруют от посторонних примесей через ткань. Готовят известковое молоко из 15 г оксида кальция и добавляют его к свекловичному соку. Смесь нагревают в течение 15 — 20 мин (на водяной бане). При этом под действием извести происходит осаждение органических кислот, белковых и других органических веществ, а сахар остается в виде сахарата в растворе.

Далее раствор фильтруют в другую колбу и пропускают в него углекислый газ. При этом сахарат разлагается: известь в виде карбоната выпадает в осадок, а сахар в свободном виде остается в растворе. Пропускание углекислого газа продолжают с таким расчетом, чтобы раствор остался слабощелочным (при нанесении капли раствора на фильтровальную бумажку, смоченную фенолфталеином, бумажка должна окраситься в бледно-розовый цвет). Это дает гарантию, что несahаристые вещества, находящиеся в соединении с известью, при этом не будут разложены.

Полученный раствор, содержащий иногда до 10% сахара, имеет желтоватый цвет. Обесцвечивают его фильтрованием через свежепрокаленный уголь.

Пробу раствора подвергают гидролизу (кипячение с небольшим количеством H_2SO_4) и открывают глюкозу реакцией с гидроксидом меди (II).

После этого раствор упаривают на водяной бане (желательно в вакууме, чтобы не было подгорания сахара) до уменьшения объема примерно в 5 раз и оставляют кристаллизоваться. Для затравки можно бросить в раствор несколько крупинок сахарного песка.

Чтобы получить наиболее чистый продукт, выделившийся сахар следует перекристаллизовать. Для этого его отделяют от патоки, кристаллы растворяют в очень небольшом количестве горячей воды и оставляют в кристаллизаторе до следующего занятия или осторожно выпаривают до образования кристаллов, не доводя при этом раствор до полного обезвоживания.

Принцип конструирования учащимися «производственной установки» заключается в том, чтобы не переливать в работе растворы из одной колбы в другую, а последовательно соединить ряд колб, чтобы растворы можно было перекачивать из одного сосуда в другой с помощью пульверизационной груши (пуская их в случае необходимости предварительно на фильтр).

б) Получение сахара из свеклы можно осуществить проще, если процесс извлечения его водой вести при обычной температуре. В таком случае несхаристые вещества в значительной степени удерживаются волокнами клеток и очистка сока упрощается.

500 г промытой свеклы протирают на терке и затем еще растирают в фарфоровой ступке до состояния пасты. Переносят пасту в большую колбу и приливают к ней 500 мл 15-процентного взмученного известкового молока. Закрыв колбу пробкой, встряхивают содержимое время от времени в течение нескольких часов. При этом происходит одновременно извлечение сахара из свеклы. Затем отжимают свеклу через ткань, собирая сок в стакан. Выжимки с ткани переносят в ту же колбу, добавляют 300 г воды и через некоторое время вновь отжимают. Обе порции сока соединяют и пропускают в него углекислый газ до полного осаждения извести. Сначала сок фильтруют на установке под вакуумом, а затем, если он имеет желтоватый вид, через слой активированного угля. Этот сок упаривают на водяной бане до уменьшения объема раствора примерно в 5—7 раз и оставляют кристаллизоваться. В качестве затравки в раствор можно поместить несколько крупинок сахарного песка.

КРАХМАЛ

Учащиеся должны познакомиться со свойствами крахмала, так как он является важнейшим углеводом в питании человека. Доступность этого вещества для школьной лаборатории позволяет осуществить с ним богатую серию опытов.

Приготовление крахмального клейстера. Учащиеся знакомятся вначале с цветом крахмала, с характерным хрустом его при растирании между пальцами, а затем испытывают растворимость его в холодной воде. Для этого очень небольшое количество крахмала взбалтывают с водой в пробирке. Крахмал оседает на дно пробирки.

Для растворения крахмала в горячей воде неудобно нагревать полученную в предыдущем опыте смесь его с водой, так как оседающий на дно плотный слой крахмала вызывает перегрев стекла, вследствие чего пробирка может лопнуть. Поэтому опыт ставят по одному из следующих вариантов:

1. В ступке или фарфоровой чашке растирают немного крахмала с небольшим количеством воды, переносят смесь в пробирку, разбавляют водой и нагревают до кипения при постоянном перемешивании.

2. В 4—5 мл воды взмучивают небольшую щепотку крахмала и образующуюся суспензию понемногу выливают в другую пробирку или стаканчик с кипящей водой. Образующийся раствор при этом постоянно перемешивают. Убеждаются, что в обоих случаях крахмал не осаждается на дно пробирки, а образует коллоидный раствор, который называется крахмальным клейстером.

Реакция крахмала с йодом. Крахмал дает с раствором йода характерное синее окрашивание. С помощью йода удастся открывать самые незначительные количества крахмала.

Так как йод почти нерастворим в воде, то для опытов используют спиртовой раствор или водный, но с иодидом калия (с которым йод дает комплексное соединение). В первом случае можно воспользоваться йодной тинктурой (приобретенной в аптеке), разбавив ее водой примерно в 20 раз (йод в присутствии спирта останется в растворе). Во втором случае готовят раствор из расчета 100 мл воды, 2—3 г иодида калия и 1 г йода.

1. В демонстрационный цилиндр наливают 3—5 мл полученного в предыдущем опыте клейстера, разбавляют его водой (1 : 20) и добавляют немного раствора йода. Наблюдается появление синей окраски (белый фон!). Часть синего раствора наливают в другую демонстрационную пробирку и нагревают. При нагревании синяя окраска исчезает, так как образующееся соединение крахмала с йодом неустойчиво. При охлаждении раствора синяя окраска вновь появляется.

2. Учащимся может быть дано задание определить порог чувствительности данной реакции. Для этого они из навески промытого водой на фильтре и высушенного крахмала готовят крахмальный клейстер. Вычисляют, сколько крахмала содержится в каждом миллилитре клейстера. Отбирая пробы клейстера и разбавляя их разными объемами воды, вычисляют, при какой концентрации крахмала синяя окраска становится едва уловимой.

Исследование различных продуктов на присутствие крахмала.

Реакцию с йодом учащиеся могут применить для открытия крахмала в различных продуктах. Частично эта работа может быть выполнена в классе. С успехом она может быть также проведена в виде домашнего практического занятия.

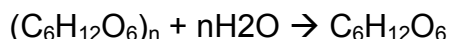
На присутствие крахмала могут быть проверены: картофельная мука, картофель (сырой в тонком срезе и вареный), обычная мука, белый хлеб, зеленое яблоко, пудра, рис и т.д.

Гидролиз крахмала. Демонстрация гидролиза крахмала прежде всего существенна в теоретическом отношении, так как устанавливает (по продуктам гидролиза) принадлежность крахмала к классу углеводов. Она знакомит учащихся также с химическими основами гидролизных производств и готовит их к практическому получению из крахмала различных продуктов в процессе внеклассной работы. Наконец, она показывает частично те превращения, которые претерпевает крахмал в организме человека.

Поэтому демонстрация гидролиза должна быть проведена по крайней мере в двух вариантах: с помощью минерального катализатора {серной кислоты) и с помощью ферментов.

В том, что крахмал подвергается гидролизу, можно убедиться как по исчезновению крахмала (отсутствие синего окрашивания с йодом), так и по появлению глюкозы (восстановление гидроксида меди).

Гидролиз крахмала идет через образование целого ряда промежуточных продуктов. Конечным продуктом гидролиза крахмала является глюкоза. Учащимся дается только итоговое уравнение реакции:



Чтобы для обнаружения глюкозы не получать каждый раз гидроксид меди (II), пользуются раствором Фелинга.

Кратко разъясняем учащимся, что фелингова жидкость представляет собой в основном гидроксид меди (II), но он находится здесь благодаря присутствию сегнетовой соли в растворенном состоянии, вследствие чего при нагревании не образуется оксид меди (II), загрязняющий осадок.

Уравнение реакции раствора Фелинга с альдегидами пишется, как и для гидроксида меди (II), согласно схеме:



Приготовление фелинговой жидкости: а) в 100 мл воды растворяют 3,5 г медного купороса (крист); б) в 100 мл воды растворяют 17,3 г сегнетовой соли (крист.) и 6 г едкого натра. Растворы хранят отдельно. Перед уроком получают нужное количество жидкости, смешивая равные объемы растворов.

Чтобы в дальнейших опытах раствор крахмала до гидролиза не дал реакции с фелинговой жидкостью, крахмал предварительно следует промыть на фильтре водой.

а) В химическом стаканчике разбавляют 5—8 мл крахмального клейстера тройным объемом воды и прибавляют 1—2 мл раствора серной кислоты.

На небольших пробах убеждаются, что раствор содержит крахмал (реакция с йодом) и не содержит глюкозы (отсутствие реакции с фелинговой жидкостью после нейтрализации кислоты щелочью).

Кипятят раствор в стаканчике в течение 5 мин, затем отбирают пробу, нейтрализуют ее щелочью и нагревают с раствором Фелинга. Образование красного оксида меди (I) указывает на появление глюкозы. Реакцией с йодом проверяют, прошел ли полностью гидролиз крахмала. Если крахмал обнаруживается, то продолжают кипятить раствор до тех пор, пока проба его не перестанет давать синюю окраску с йодом. Чтобы не тратить времени на охлаждение каждой пробы, можно несколько капель его вносить в значительный объем раствора йода.

б) Споласкивают рот 2—3 раза водой. Раствор слюны каждый раз переносят в небольшой стаканчик. Приливают туда же равный объем крахмального клейстера, добавляют фелингову жидкость и смесь нагревают. Образуется красный оксид меди (I). Параллельно можно убедиться, что ни крахмал, ни слюна при нагревании с фелинговым раствором в отдельности оксида меди (I) не образуют.

Строго говоря, при действии фермента слюны (амилазы) крахмал гидролизуется не до глюкозы, а до дисахарида мальтозы. Однако нет необходимости фиксировать внимание учащихся на этой детали, тем более что мальтоза, подобно глюкозе, восстанавливает гидроксид меди (II).

в) В штатив помещают 6 пробирок с раствором йода. В химическом стакане готовят смесь крахмального клейстера, воды и серной кислоты, как указано выше. Две-три капли смеси переносят пипеткой в первую пробирку с раствором йода. Затем начинают

кипятить смесь в стаканчике и отбирают пробы через каждые две-три минуты, внося их в следующие пробирки. В пробирках образуется гамма окрасок: синяя, фиолетовая, красно-бурая; в последней пробирке (или в последних) окраска раствора не изменяется. Полученные окраски соответствуют различным декстринам, образующимся в процессе постепенного гидролиза крахмала. Наиболее простые декстрины, так же как мальтоза и глюкоза, вовсе не окрашиваются йодом.

С помощью раствора Фелинга убеждаются, что жидкость, остающаяся после отбора вышеуказанных проб, содержит глюкозу.

г) Подобным же способом можно проследить последовательность гидролиза крахмала под действием амилазы слюны. В химическом стаканчике смешивают немного слюны с крахмальным клейстером и через каждые 1-2 мин (без нагревания) вносят пробы этой смеси в раствор йода. Наблюдают аналогичный результат.

Получение патоки и глюкозы из крахмала. Эта работа состоит как бы из двух частей: из гидролиза крахмала, что отработано по существу в предыдущих опытах, и из извлечения образующейся глюкозы в виде патоки или кристаллического продукта, что в предыдущих опытах не ставилось из-за недостатка времени на уроке. Предлагаемый опыт довольно полно воспроизводит классическую работу адъюнкта Российской Академии наук Константина Кирхгофа, открывшего гидролиз крахмала еще в 1811 г., а кроме того, иллюстрирует промышленный способ получения патоки и глюкозы.

В круглодонную колбу емкостью 500—1000 мл наливают 100 мл воды и 2 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают раствор кислоты до кипения и к нему очень медленно, следя за тем, чтобы не прерывалось кипячение, приливают взмученную смесь 25 г крахмала с небольшим количеством воды. В колбе образуется крахмальный клейстер. Колбу закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником и кипятят около часа. После того как проба жидкости из колбы перестанет давать окраску с раствором йода, процесс гидролиза можно считать законченным.

Чтобы выделить глюкозу из раствора, следует предварительно удалить примесь серной кислоты. Для этого к охлажденному раствору добавляют небольшими порциями тонко измельченный мел (карбонат кальция) до прекращения выделения углекислого газа, сильно взбалтывая всякий раз реакционную смесь. Когда при добавлении новой порции мела не будет слышно характерного шипения, серная кислота оказывается нейтрализованной. Для нейтрализации кислоты можно воспользоваться также известковым молоком. Затем отделяют осадок сульфата кальция фильтрованием через складчатый фильтр или на воронке Бюхнера и упаривают раствор глюко-

зы в фарфоровой чашке на водяной бане. При концентрировании раствора может снова выпасть осадок гипса. Осадок снова отфильтровывают и продолжают упаривание раствора до густоты сиропа. Образовавшийся густой сироп (патоку) можно попробовать на вкус и испытать фелинговым раствором и раствором йода.

Патоку оставляют стоять в течение нескольких дней. При этом выкристаллизовывается глюкоза. Более быструю кристаллизацию можно наблюдать, если капли патоки нанести на стеклянные пластинки и поместить в них затравку - крупинки глюкозы.

Полученную глюкозу можно подвергнуть брожению.

При проведении опыта необходимо учитывать следующие обстоятельства:

- кислоты в качестве катализатора нельзя брать слишком много, иначе долго не будет достигнут момент нейтрализации и обильный осадок гипса вызовет потерю глюкозы;
- следует по возможности точно уловить момент нейтрализации (контроль лакмусовой бумажкой), чтобы по тем же соображениям избежать избытка мела;
- Упаривать раствор надо осторожно, чтобы не вызвать разложения сахара.

Если хотят получить патоку, а не глюкозу, гидролиз не доводят до конца: патока - это смесь простых декстринов с глюкозой

Получение крахмала из картофеля. Несколько клубней картофеля тщательно моют, очищают от кожицы (необязательно) и истирают на терке. При истирании картофеля зерна крахмала освобождаются от заключающих их клеточных оболочек. Образовавшуюся кашу тщательно перемешивают с двойным объемом воды и процеживают через тонкое сито или марлю. Крахмальные зерна в виде «крахмального молока» при этом отделяются от оболочек клеток и других веществ. Остаток на сите или в марле промывают водой до тех пор, пока не начнет проходить почти чистая вода.

Из «крахмального молока» примерно в течение часа отстаивается осадок крахмала. Декантируют с осадка водный раствор и крахмал дважды промывают чистой водой, всякий раз тщательно перемешивая и давая осесть крахмалу.

Промывку крахмала следует делать потому, что остающиеся в нем примеси темнеют на воздухе и окрашивают его в грязный цвет.

Наконец крахмал отделяют от воды (декантацией или фильтрованием) и сушат на воздухе. Проверяют его на хруст, растирая между пальцами, готовят немного крахмального клейстера и испытывают раствором йода.

Подобную работу в большем масштабе учащиеся могут с пользой выполнить в домашних условиях.

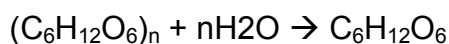
КЛЕТЧАТКА (ЦЕЛЛЮЛОЗА)

Основная идея опытов по данному разделу — показать разнообразные применения клетчатки, основанные на использовании ее химических свойств. В связи с этим опыты подразделяются на три основные группы: а) гидролиз клетчатки, вскрывающий принадлежность ее к классу углеводов и иллюстрирующий основной процесс современной гидролизной промышленности; б) нитрование клетчатки, показывающее использование ее для производства взрывчатых веществ.

Из сказанного видно, что материал данного раздела имеет существенное значение для практического ознакомления учащихся с научными основами современных химических производств.

Гидролиз клетчатки до глюкозы. Одним из характерных и практически важных свойств клетчатки как представителя полисахаридов является ее гидролиз до более простых продуктов.

Конечным продуктом гидролиза клетчатки, как и крахмала, является глюкоза:



Гидролиз клетчатки также катализируется минеральными кислотами.

В настоящее время в промышленности гидролизом клетчатки (преимущественно древесины) и последующим сбраживанием образующейся глюкозы получают этиловый спирт и другие продукты.

Опыты по гидролизу могут ставиться с различной полнотой: от констатации наличия глюкозы в гидролизате до извлечения глюкозы в твердом виде.

а) В ступке смачивают кусочек чистой фильтровальной бумаги или ваты концентрированной серной кислотой и растирают пестиком. Полученный раствор переносят в демонстрационную пробирку или химический стакан с небольшим количеством воды (2-3 мл) и кипятят в течение 5 мин. После этого часть раствора нейтрализуют щелочью и нагревают с фелинговой жидкостью. Образование красного оксида меди (I) указывает на появление глюкозы.

Параллельно можно провести контрольный опыт: кипятить столько же времени фильтровальную бумагу или вату с водой без кислоты. При последующем нагревании этой жидкости с фелинговым раствором осадок оксида меди (I) не образуется.

б) Для демонстрации процесса гидролиза клетчатки можно воспользоваться древесными опилками. Этот опыт будет поучительнее предыдущего, так как с большим приближением иллюстрирует современное гидролизное производство.

1—2 г древесных опилок смачивают в химическом стакане водой, прибавляют 2—3 мл концентрированной серной кислоты, затем 30—50 мл воды и кипятят 8—10 мин. После этого часть еще горячего раствора фильтруют через складчатый фильтр, фильтрат нейтрализуют щелочью и нагревают с фелинговым раствором. Образуется красный оксид меди (1).

Параллельно может быть поставлен опыт нагревания опилок с водой без кислоты. Получающийся в этом случае раствор не дает с фелинговой жидкостью оксид меди (I).

Время, в течение которого идет кипячение смеси опилок с кислотой, может быть использовано для разъяснения учащимся сущности гидролизного производства и его значения.

в) Предыдущие опыты дают представление о реакции гидролиза клетчатки и о получаемом продукте, но еще не знакомят с основными стадиями гидролизного производства. Как показала практика, в школьных условиях можно поставить опыт, более полно отражающий промышленный способ осахаривания древесины.

Ввиду длительного времени некоторые операции опыта (нейтрализация кислоты и фильтрование) можно выполнить вне урока.

Наиболее распространенный в промышленности способ осахаривания древесины состоит в нагревании ее с очень разбавленной серной кислотой (0,5%) под давлением до 10 ат. В школе, естественно, нельзя поставить опыт с применением автоклава, да в этом и нет особой необходимости, так как не ставится задача получения максимально возможного выхода глюкозы. Зато можно несколько повысить концентрацию серной кислоты, чтобы ускорить процесс.

К 1-1,5 г древесных опилок в колбе прибавляют 14 мл серной кислоты (6 мл воды и 8 мл концентрированной серной кислоты). Смесь встряхивают примерно в течение 10 мин, одновременно прогревая ее немного в пламени спиртовки. Затем к ней приливают 150—200 мл воды, закрывают колбу пробкой с обратным холодильником и кипятят в течение 10-15 мин.

Раствор фильтруют в большую коническую колбу. К фильтрату добавляют небольшими порциями тонко измельченный мел, все время энергично круговыми движениями перемешивая смесь до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа (шипение) и лакмусовая бумажка не покажет, что серная кислота нейтрализована:



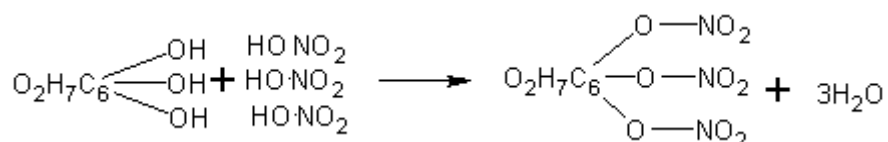
Вместо мела можно применить известковое молоко или баритовую воду.

Раствор фильтруют от обильного осадка сульфата кальция. С помощью фелингова раствора убеждаются в наличии глюкозы в фильтрате. Упаривают раствор в фарфоровой чашке на водяной бане до небольшого объема жидкости.

Так как фильтрование и упаривание занимают много времени, то эта часть опыта может быть поставлена в двух вариантах: учащимся сообщается, что эти операции будут выполнены после урока и на следующем занятии из концентрированного раствора будет извлечен сахар, или же берется упаренный раствор, заранее подготовленный учащимися в кружке. Второй путь более удобный, так как не нарушает логической стройности урока и ведет к лучшим результатам. Последнее объясняется тем, что в процессе внеклассной работы учащиеся могут продолжительное время обрабатывать опилки слабо разбавленной кислотой (от 2 ч до суток) и длительное время кипятить их с сильно разбавленной кислотой (до 2 ч), что приведет к большему выходу продукта.

Сконцентрированный раствор глюкозы выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане. При этом следят за тем, чтобы выделяющийся сахар по возможности не подгорал. На дне чашки по мере испарения воды образуется немного глюкозы, обычно светло-желтого цвета (вследствие частичного разложения органических примесей). Полученный продукт можно испробовать на вкус — учащиеся убеждаются в его сладком вкусе. В классе ощущается запах горелого сахара, так как при выпаривании без вакуума не удастся избежать частичного разложения. Растворив полученный продукт в воде и добавив дрожжей, в соответствующих условиях можно наблюдать реакцию брожения (по выделению углекислого газа), что подтверждает образование сахара из древесины.

Нитрование клетчатки и опыты с нитроцеллюлозой. В зависимости от концентрации применяемой азотной кислоты и времени нитрования получаются, как известно, различные продукты. Для полного нитрования клетчатки в соответствии с уравнением нужна дымящая азотная кислота (уд. вес 1,52), которой обычно школы не располагают.



В случае применения азотной кислоты удельного веса 1,4 нитрование обычно не доходит до образования тринитроцеллючатки. Однако с полученным продуктом удастся проделать все необходимые опыты, иллюстрирующие свойства нитроцеллючатки.

В химическом стаканчике готовят смесь 5 мл концентрирован-

ной азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 10 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). После того как смесь примет комнатную температуру, в нее погружают минут на 10—15 комочек ваты, перемешивая его с кислотами стеклянной палочкой. Затем вату промывают водой в большом химическом стакане и в струе под водопроводным краном. После этого нитроклетчатку отжимают и высушивают в листах фильтровальной бумаги, неоднократно меняя их и разрыхляя каждый раз вату.

Полного высушивания нитрованной ваты на уроке не достичь; однако дальнейшие опыты удаются и со слегка влажной нитроклетчаткой. Можно также взять для опытов ранее заготовленную нитроклетчатку.

а) Горение нитроклетчатки. В пламени спиртовки поджигают одновременно небольшой комочек ваты и полученного нитропродукта (взятые в щипцы). Первый образец горит медленно, второй сгорает моментально.

Головку одной спички обертывают ватой, другой спички — нитроклетчаткой. Вату и нитроклетчатку поджигают. Вслед за горением ваты спичка вспыхивает, нитроклетчатка же сгорает настолько быстро, что спичка не успевает воспламениться.

б) Получение бездымного пороха. Немного нитроклетчатки в стакане смачивают этилацетатом или ацетоном до образования студенистой массы. После высыхания образуется бездымный порох. Извлекают часть его и поджигают. Горение происходит менее интенсивно, чем у нитроклетчатки.

ГЛАВА X

АМИНЫ. КРАСИТЕЛИ

Изучению аминов в курсе органической химии предшествует изучение нитросоединений. Оно проводится преимущественно в плане обобщения, так как с отдельными представителями этого класса веществ учащиеся знакомились ранее. В связи с этим опыты для изучения нитробензола, пикриновой кислоты и других нитросоединений описаны в предыдущих главах и здесь не приводятся.

Опыты с алифатическими (жирными) аминами ниже даны сравнительно в небольшом количестве, так как эти соединения совершенно не рассматриваются в курсе химии или о них сообщаются лишь краткие сведения.

Красители, даже самые простейшие, обычно не изучаются в школе. Однако, учитывая большое образовательное значение знакомства с ними и высокий интерес учащихся к синтетической химии, ниже мы даем серию опытов для внеклассной работы

ЖИРНЫЕ АМИНЫ

Основная идея опытов с жирными аминами заключается в том чтобы представить амины как органические основания

В соответствии с этим наиболее важными являются опыты окрашивания лакмуса водным раствором аминов; реакция солеобразования с кислотами; реакция выделения аминов из солей действием щелочей. Уяснение этих явлений позволит учащимся понять в дальнейшем свойства важнейшего представителя ароматических аминов — анилина.

Методическая сложность проведения опытов заключается в том, что начинать их приходится с получения аминов, чтобы иметь возможность далее демонстрировать их свойства. Реакция же получения аминов действием щелочей на их соли не может быть понята учащимися до тех пор, пока они не познакомятся со свойствами этих соединений.

Поэтому при получении аминов на уроке тем или иным способом химизм образования их не рассматривают, а сразу переходят к изучению свойств. Возвращаются же к химизму лишь тогда, когда будет показано, что амины образуют с кислотами соли (например $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) и могут быть выделены из последних щелочами ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)

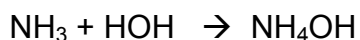
Получение аминов из селедочного рассола. В селедочном рассоле содержится значительное количество аминов, преимущественно диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Их присутствием и обусловливается характерный запах рассола

При отсутствии хлористоводородной соли метиламина вполне можно воспользоваться селедочным рассолом для практического ознакомления со свойствами жирных аминов

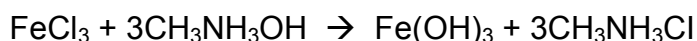
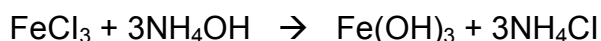
а) В большую круглодонную колбу с отводной трубкой наливают 15-20 мл селедочного рассола, добавляют 6-7 мл концентрированного раствора гидроксида натрия (раствор должен быть сильно щелочным), нагревают и отгоняют амины в пробирку с водой, охлаждаемую снегом или льдом. Через несколько минут образуется раствор, с которым можно проделать следующие опыты иллюстрирующие основные свойства аминов.

К части раствора приливают нейтральный раствор лакмуса или раствор фенолфталеина. Лакмус синееет, фенол-фталеин становится

малиновым. Делается вывод о том, что продукт соединения аминов с водой (рассматривать можно на примере метиламина) обладает щелочными свойствами, подобно раствору аммиака:



К части раствора приливают раствор хлорида железа (III). Параллельно ставят опыт взаимодействия хлорида железа (III) с раствором аммиака. Наблюдают образование одинаковых осадков, что подтверждает основные свойства водного раствора амина:



Кипятят в пробирке немного полученного раствора с добавкой щелочи и к выделяющимся парам подносят лучинку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Образуется белый дым хлорида метиламмония (черный фон!).

Предыдущие опыты показывают большое сходство аминов с аммиаком. Для установления отличия их от аммиака и принадлежности к органическим соединениям демонстрируют горючесть аминов. Кипятят раствор амина и поджигают пары его у отверстия пробирки.

Последние два опыта получаются лишь в том случае, если, пользуясь селечодным рассолом, удастся получить не слишком слабый раствор аминов.

б) Нагревают в колбе смесь селечодного рассола со щелочью, как было указано выше. К отводной трубке колбы подносят влажную лакмусовую бумажку, бумажка синее. Подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной HCl, образуется белое облачко хлоридов аминов. Поджигают пары аминов у отводной трубки, они горят бледным пламенем. Пропускают пары в раствор хлорида железа (III), образуется осадок гидроксида железа (III).

Получение метиламина из хлористоводородной соли и опыты с ним. Предварительно учащиеся знакомятся с запахом метиламина. Для этого в пробирке или на стекле к небольшой щепотке хлорида метиламина они прибавляют 5—7 капель концентрированного раствора щелочи. Отмечают сходство запаха выделяющегося метиламина с запахом аммиака.

Для демонстрации опытов с метиламином в небольшую колбочку с отводной трубкой и капельной воронкой помещают 2—3 г соли, в капельную воронку наливают концентрированный раствор щелочи. Метиламин получают, прибавляя понемногу из воронки щелочь. С метиламином проделывают следующие опыты:

а) Пропускают выделяющийся газ в воду, подкрашенную фиолетовым или красным лакмусом. Лакмус синеет. Делают заключение о том, что не только по запаху метиламин имеет сходство с аммиаком, но и по химическим свойствам (щелочные свойства водного раствора). Составляется уравнение.

б) Получают снова раствор метиламина, пропуская газ в воду (без лакмуса), и проводят реакцию с раствором хлорного железа, как было указано выше. Подтверждаются щелочные свойства гидроксида метиламмония.

в) К отводной трубке колбы подносят открытую склянку с концентрированной соляной кислотой или палочку, смоченную кислотой. Образуется густое облако дыма хлористоводородной соли (черный фон!). Параллельно ставят опыт с аммиаком. Составляют уравнение реакции солеобразования и, проводя далее аналогию с аммиаком и солями аммония, объясняют реакцию получения амина из соли (см. выше).

г) Чтобы показать отличие метиламина от аммиака, демонстрируют горючесть метиламина, поджигая газ у отводной трубки колбы. Учащиеся знают, что аммиак на воздухе не горит. Для большей убедительности над пламенем горящего метиламина помещают стакан, сполоснутый известковой или баритовой водой. Появление мути на стенках свидетельствует о наличии углерода в горящем веществе (чего нет в аммиаке) и о принадлежности его к органическим соединениям.

АНИЛИН

Опыты с анилином должны показать, что это вещество принадлежит к классу аминов, имеет свойства основания и в то же время отличается от алифатических (жирных) аминов по степени проявления основных свойств. Большое внимание также должно быть уделено получению анилина из нитробензола ввиду особого исторического значения этой реакции и ее роли в современной промышленности.

Постановка опыта получения анилина из нитробензола с выделением продукта требует длительного времени. Поэтому он может быть поставлен или с помощью приемов, рекомендуемых для демонстрации длительных опытов, или без выделения продукта. При этом ограничиваются констатацией появления нового вещества с помощью качественной реакции. Более полный опыт с извлечением анилина переносится на практические занятия.

Ввиду ядовитости паров анилина при работе с ним должны соблюдаться меры предосторожности. Опыты по возможности следует проводить в вытяжном шкафу.

Отношение анилина к индикаторам. После ознакомления с физическими свойствами, составом и строением анилина, естественно, встает вопрос о том, что это вещество должно иметь химические свойства, сходные со свойствами рассмотренных ранее жирных аминов. С целью проверки этого предположения исследуют отношение анилина к индикаторам.

К 100 мл воды прибавляют 1 мл анилина и взбалтывают смесь стеклянной палочкой. Половину раствора отливают в другой стакан и прибавляют в один из них фенолфталеин, а в другой — лакмус. Окраска индикаторов не изменяется.

Взаимодействие анилина с кислотами. После того как показано, что анилин не действует на индикаторы, т.е. не обладает основными свойствами, возникает вопрос, способен ли он к солеобразованию.

а) В пробирку с 5 мл воды учащиеся наливают около 0,3 мл анилина. Смесь взбалтывают. Убеждаются, что анилин почти не растворился в воде. Добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту. Анилин растворяется. Составляют уравнение реакции образования соли.

К. раствору соли анилина добавляют по каплям концентрированный раствор щелочи. Снова выделяется анилин в виде маслянистой жидкости. Составляют уравнение реакции.

При проведении опыта следует пользоваться концентрированными растворами кислоты и щелочи с той целью, чтобы не вводить большого количества воды, иначе из-за частичной растворимости анилина (1 г анилина растворяется в 30 мл воды) выделение его будет малозаметно.

б) В демонстрационную пробирку наливают 5 мл анилина и затем примерно такой же объем концентрированной соляной кислоты или 50-процентной серной кислоты. Дают некоторым учащимся убедиться, что проходит экзотермическая реакция. Охлаждают пробирку в струе холодной воды. Выделяются кристаллы соли. Растворяют соль по возможности в небольшом количестве воды (воду добавляют небольшими порциями и пробирку встряхивают). Если остался непрореагировавший анилин, отфильтровывают от него раствор, а к раствору соли добавляют концентрированный раствор щелочи. Выделяется свободный анилин.

Тем или другим из этих опытов устанавливается, что анилин является основанием; отсутствие же действия его на индикаторы говорит о том, что он основание более слабое, чем жирные амины.

Так как по составу молекул жирные амины и анилин отличаются тем, что вместо предельного радикала здесь имеется бен-

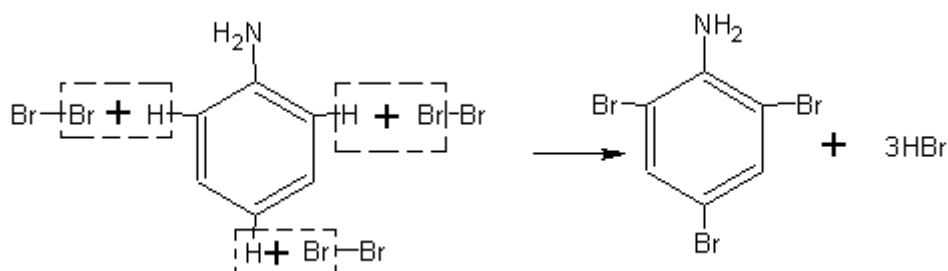
зольное ядро, то очевидно, что ослабление основных свойств аминогруппы обусловлено влиянием ароматического кольца.

Взаимодействие анилина с бромной водой. Как известно, влияние атомов друг на друга в молекуле взаимно. Если бензольное кольцо влияет на аминогруппу в анилине, ослабляя проявление ее свойств основания, то можно ожидать, что и бензольное ядро под влиянием этой группы будет обладать свойствами, отличными от свойств бензола. С подобным изменением свойств ядра учащиеся уже встречались на примере фенола.

Встает вопрос, не ослабляет ли аминогруппа связь атомов водорода с ядром, подобно тому как эту связь ослабляет гидроксильная группа в феноле, и не будет ли анилин реагировать с бромной водой, как реагирует с ней фенол.

В колбе или демонстрационной пробирке растворяют при встряхивании и 10 мл воды 1 мл анилина. К полученному раствору (эмульсии) добавляют бромную воду до образования белого осадка.

Осадок представляет собой триброманилин:



Для успеха опыта необходимо, чтобы растворы анилина и брома были достаточно концентрированными. Вместо раствора анилина можно воспользоваться раствором его соли.

Окисление анилина. Анилин сравнительно легко окисляется в разнообразные продукты. Окислением анилина, в частности, объясняется потемнение его при хранении в плохо закрываемых склянках. При окислении анилина хромовой смесью и некоторыми другими сильными окислителями образуется так называемый черный анилин, применяемый для окраски в черный цвет тканей, дерева, кожи.

а) В демонстрационной пробирке к 3–4 мл водной эмульсии анилина приливают 10–12 мл хромовой смеси. Жидкость взбалтывают и подогревают. Вначале она приобретает зеленую окраску, затем синее, при дальнейшем нагревании образуется осадок черного анилина. Характер осадка выявляется при сильном взбалтывании смеси в пробирке.

б) В 100 мл воды растворяют 2 г двуххромовокислого калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1 мл концентрированной серной кислоты. К полученному раствору добавляют 2 г хлорида анилина или по 1 мл анили-

на и концентрированной соляной кислоты. Смесь перемешивают стеклянной палочкой. В образующийся раствор быстро вносят кусок хлопчатобумажной ткани. Краситель с тканью нагревают, затем ткань достают, отжимают валиком на гладкой поверхности и развешивают на стеклянных палочках.

в) Готовят раствор хлорида анилина, приливая к 50 мл воды 2 мл анилина и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Затем к реакционной смеси добавляют еще 1 г хлорида аммония. Полученный раствор наносят кисточкой на гладкую поверхность доски.

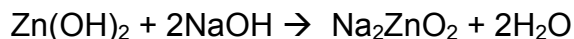
После того как раствор впитается, таким же способом покрывают дерево вторым раствором, приготовляемым растворением 4 г бертолетовой соли и 6 г медного купороса в 50 мл воды. Бертолетова соль окисляет анилин, и поверхность доски постепенно приобретает черную окраску. Хлорид аммония и сульфат меди способствуют ускорению процесса окисления и получению плотной и прочной окраски. После высыхания поверхности на нее еще несколько раз наносят попеременно первый и второй растворы.

Получение анилина. Производство анилина долгое время было основано только на восстановлении нитробензола. Эта реакция была открыта знаменитым русским ученым Н.И.Зиминым.

В промышленном способе производства для восстановления нитробензола используются соляная кислота и железные или чугунные опилки. Все эти вещества загружаются в реактор, образующийся водород в момент выделения энергично восстанавливает нитробензол в анилин.

В школьных опытах получения анилина для ускорения реакции вместо железа используют обычно олово или цинк. Соображения экономического характера при таких незначительных масштабах здесь не играют роли. Опыт с железом может быть перенесен на практические занятия или в химический кружок и поставлен там не только для иллюстрации основной химической реакции, но и с целью отражения важнейших производственных операций.

а) В колбочку емкостью 100 мл вносят 2-3 капли нитробензола, приливают 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и вносят 2-3 маленьких кусочка цинка (или олова). Если реакция пойдет слишком бурно, колбочку охлаждают в струе холодной воды или в стакане с водой. Когда запах нитробензола исчезнет или почти исчезнет, в колбу приливают концентрированный раствор щелочи (30-40-процентной) до тех пор, пока образующийся вначале осадок гидроксида цинка Zn(OH)_2 ввиду своей амфотерности не растворится при дальнейшем прибавлении щелочи:



Это будет гарантией того, что щелочь выделит анилин из соли.

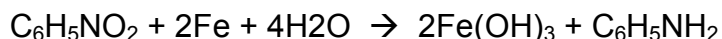
Чтобы констатировать образование анилина, присоединяют к колбе холодильник и отгоняют около 0,5-1 мл жидкости. Анилин гонится вместе с парами воды в виде белой эмульсии. Затем дистиллят разбавляют водой, чтобы анилин растворился, и открывают его с помощью бромной воды. Одновременно убеждаются, что нитробензол не взаимодействует с бромной водой.

б) Препарат анилина для классных занятий может быть получен в опыте, более точно воспроизводящем промышленный способ, чем предыдущие.

В заводской практике для восстановления нитробензола берут значительно меньше соляной кислоты, чем соответствует уравнению



так как образующийся хлорид железа катализирует реакцию:



В условиях школьного опыта, при работе с меньшими массами веществ, лучше брать количества, близкие к теоретическим.

В большую круглодонную колбу помещают 15—20 г нитробензола, 50 г железных опилок или мелких стружек и приливают небольшими порциями (сначала по 3-5 мл) 80—100 мл концентрированной соляной кислоты. После каждой добавки кислоты колбу закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником для конденсации паров нитробензола и встряхивают. В случае слишком бурного течения реакции колбу непродолжительное время охлаждают в холодной воде. После того как будет введена вся кислота и реакция через некоторое время начнет затихать, колбу в течение 20—30 мин подогревают на асбестовой сетке. По исчезновению в колбе запаха нитробензола судят о полном восстановлении. Этот процесс требует обычно не менее часа.

Для выделения анилина из соли жидкость переливают в колбу для перегонки, добавляют к раствору понемногу концентрированной щелочи. При этом образуется осадок гидроксида железа (III). Прибавлять щелочь следует до сильнощелочной реакции (проба лакмусовой бумажкой), тогда избыток щелочи выделит анилин из соли.

Собирают прибор для перегонки с водяным паром (рис. 38).

Чтобы вода в парообразователе кипела без толчков, его снабжают предохранительной трубкой, доходящей до дна. Одновременно с парообразователем нагревают и колбу с анилином, чтобы поступающие пары воды в ней не конденсировались. Отгоняющийся анилин образует в приемнике водную эмульсию и частично соби-

рается в виде маслянистого слоя. Перегонку ведут до тех пор, пока в приемник не начнут падать капли совершенно прозрачной жидкости, что свидетельствует о том, что перегоняется чистая вода.

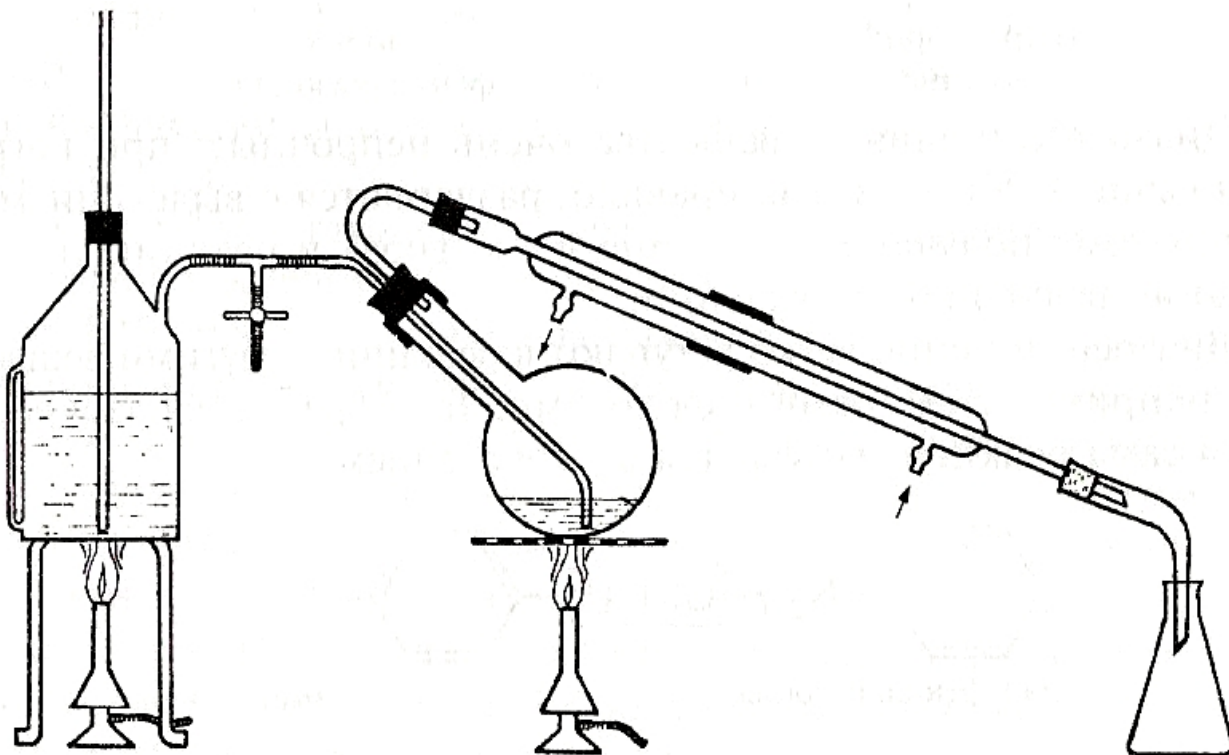


Рис. 38. Очистка анилина перегонкой с водяным паром

Дистиллят насыщают поваренной солью. Анилин нерастворим в насыщенном растворе хлорида натрия, поэтому жидкость расслаивается. Анилин отделяют с помощью делительной воронки, сушат небольшим количеством твердого гидроксида натрия или калия и перегоняют из небольшой колбочки с воздушным холодильником (темп. кип. 184°C).

Собирается довольно чистый продукт, в дальнейшем изменяющий окраску под действием кислорода воздуха. Полученного количества анилина вполне достаточно для постановки опытов с ним в нескольких классах.

КРАСИТЕЛИ

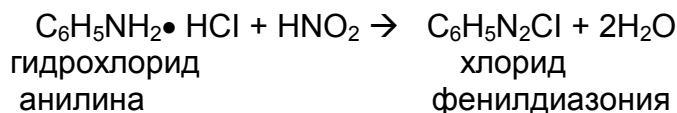
С интересным и важным разделом органической химии — синтезом красителей — учащиеся могут быть ознакомлены лишь на внеклассных занятиях. Причем это знакомство по необходимости ограничивается простейшими представителями класса азокрасителей.

При синтезе красителей учащиеся знакомятся с двумя новыми реакциями — диазотированием и азосочетанием.

Здесь нецелесообразно излагать теорию красящих веществ, поэтому мы ограничимся лишь следующими указаниями.

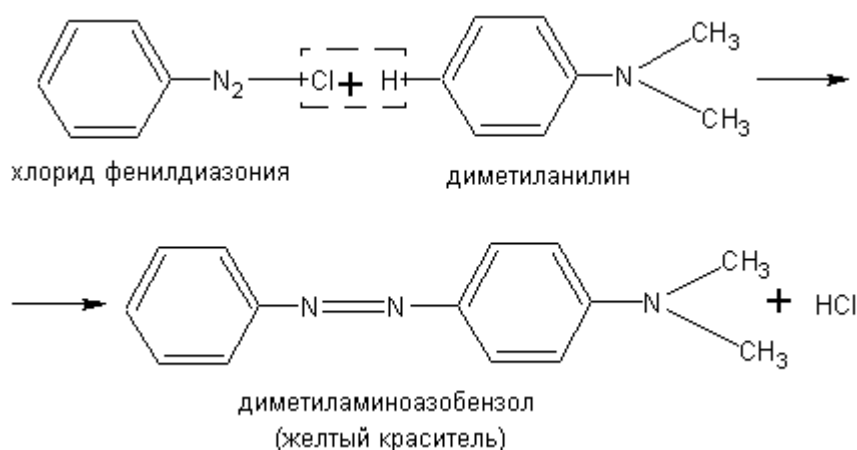
При действии азотистой кислоты на соли первичных аминов

образуются так называемые диазосоединения. Соответствующая реакция называется реакцией диазотирования, например

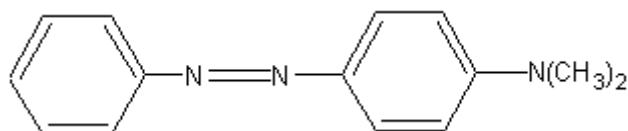


Диазосоединения — вещества очень непрочные: при нагревании выше 3—5°С они, как правило, разлагаются с выделением азота; поэтому получают их обычно в растворах и реакцию диазотирования ведут при охлаждении.

Диазосоединения легко вступают в реакции с другими веществами, например с аминами и фенолами. Так образуются азокрасители, а сама реакция называется азосочетанием.

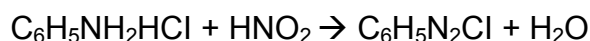
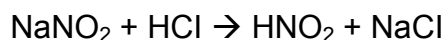
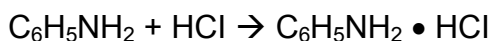


Синтез диметиламиноазобензола. Судя по приведенной структурной формуле желтого красителя, он должен получаться в результате азосочетания хлорида фенилдиазония $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ с диметиланилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$:

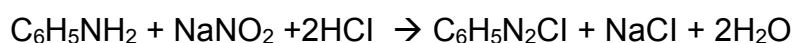


Хлорид фенилдиазония, как указывалось выше, может быть получен действием азотистой кислоты на анилин. Практически вместо азотистой кислоты берут смесь соляной кислоты и нитрита натрия, при взаимодействии которых и образуется азотистая кислота.

Процесс выражается следующими уравнениями:



или суммарно:



Из уравнения следует, что для успешного протекания данной реакции на 1 моль анилина требуется 1 моль нитрита натрия и 2 моля HCl.

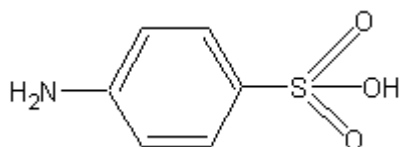
Для нашего опыта количество веществ можно уменьшить, например, в двадцать раз, т.е. можно взять 5 г анилина, 4 г соли и такое количество соляной кислоты, в котором содержится 3,6 г хлороводорода.

В химическом стакане смешивают взятое количество анилина с 50 мл соляной кислоты, содержащей 3,6 г HCl (для этого кислоту, уд. вес 1,19, предварительно разбавляют тремя объемами воды). Добавляют в стакан несколько кусочков льда, а сам стакан ставят в воду со льдом. После того как полученный раствор охладится (температура его должна быть около 5°C), к нему при тщательном размешивании добавляют понемногу из капельной воронки указанное выше количество нитрита натрия в виде концентрированного водного раствора (предварительно также охлажденного). Нитрит натрия с избытком соляной кислоты дает азотистую кислоту, которая и диазотирует анилин. В растворе образуется хлорид фенилдиазония.

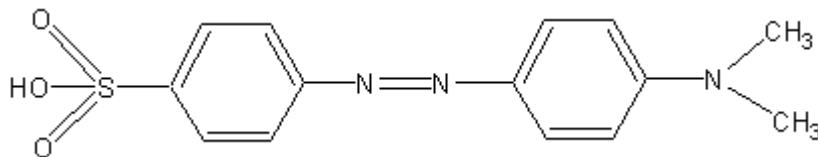
Полноту диазотирования анилина можно проверить иодокрахмальной бумажкой: если анилин продиазотирован весь, то избыток азотистой кислоты выделит (окислит) иод из иодида калия и бумажка посинеет. Пробы производят через 2—3 мин после прибавления нитрита натрия. Если бумажка не синеет, добавляют еще немного раствора соли.

Для получения красителя к приготовленному раствору хлорида фенилдиазония приливают теоретическое количество диметиланилина. Образуется краситель желтого цвета. Его отделяют от раствора и оформляют для коллекции.

Синтез гелиантина (метилоранжа). Чтобы азокрасители лучше растворялись в воде, их получают часто не из анилина, а из сульфаниловой кислоты



В первой стадии синтеза данного красителя диазотируют сульфаниловую кислоту, а на второй стадии проводят азосочетание полученного вещества с диметиланилином. При этом образуется хорошо известный индикатор метилоранж



По аналогии с предыдущим нетрудно видеть, что сульфаниловая кислота, нитрит натрия и диметиланилин реагируют в эквимолекулярных отношениях. Если для опыта взять по 0,05 моля веществ и притом учесть, что сульфаниловая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды, то потребуется 10,5 г сульфаниловой кислоты, 4 г нитрита натрия и 6 г диметиланилина.

Навеску сульфаниловой кислоты растворяют в 25 мл 2 М раствора гидроксида натрия {2 г NaOH в 25 мл раствора). В этом же растворе затем растворяют навеску нитрита натрия. После этого раствор охлаждают льдом и приливают к 25 мл 2 М раствора соляной кислоты, охлаждаемого льдом (кроме наружного охлаждения кусочки льда могут быть помещены в раствор).

Рассчитанное количество диметиланилина растворяют в 5 мл 1 М соляной кислоты, охлаждают льдом и к охлажденному раствору приливают полученный выше раствор диазобензолсульфокислоты. Происходит образование красителя. Приливают еще раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Из раствора выделяется натриевая соль красителя в виде оранжево-коричневых лепесткообразных кристалликов. Через несколько часов краситель отфильтровывают, промывают на воронке 25 мл воды, тщательно отжимают на фильтровальной бумаге и сушат в фарфоровой чашке на водяной бане.

Гелиантином можно окрасить образец шерсти или шелка. В химический стакан наливают раствор гелиантина, прибавляют несколько капель соляной кислоты, погружают в раствор окрашиваемый образец и кипятят жидкость, помешивая палочкой. Затем окрашиваемый материал промывают водой и сушат.

Гелиантин под именем метилоранжа известен как индикатор. В кислой среде он окрашивается в розовый цвет, в нейтральной и щелочной — в желтый. Изменение окраски легко заметить, если немного красителя растворить в подкисленной воде и затем нейтрализовать раствор щелочью.

ГЛАВА XI

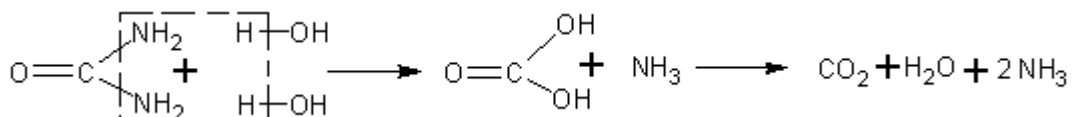
АМИДЫ КИСЛОТ

Изучение амидов включено в школьную программу органической химии в целях ознакомления учащихся с важнейшим представителем этого класса соединений — карбамидом (мочевиной), на-

ходящим все более широкое применение в сельском хозяйстве (в качестве азотного удобрения, для скормливания жвачным животным) и в промышленном органическом синтезе (получение полимеров). Общие сведения о данном классе соединений ограничиваются почти исключительно рассмотрением строения амидов как аминопроизводных карбоновых кислот. Весь фактический экспериментальный материал темы относится полностью к карбамиду.

КАРБАМИД

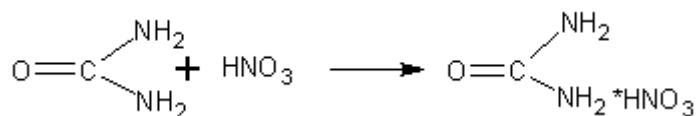
Гидролиз карбамида. При нагревании с растворами кислот или щелочей карбамид подвергается гидролизу. При этом образуются аммиак и углекислый газ:



а) В колбу с 30 мл воды помещают 5 г карбамида и приливают половинный объем концентрированного раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают, а выделяющийся аммиак обнаруживают при помощи палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

б) Растворяют 0,5 г карбамида в 2—3 мл воды (в пробирке), добавляют двойной объем прозрачной баритовой воды и смесь кипятят. Влажной лакмусовой бумажкой и по запаху обнаруживают выделяющийся аммиак. Наблюдают образование осадка карбоната бария в результате взаимодействия угольной кислоты со щелочью.

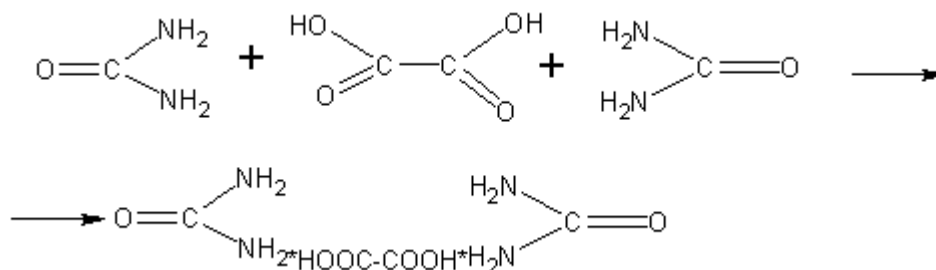
Взаимодействие карбамида с азотной кислотой. Несмотря на наличие аминогруппы в молекуле, амиды кислот, как правило, не проявляют основных свойств. В этом сказывается влияние карбонила на аминогруппу. В связи с тем что в молекуле карбамида содержатся две аминогруппы, он проявляет свойства очень слабого основания и по одной из аминогрупп образует соли с некоторыми кислотами, например с азотной:



В демонстрационную пробирку помещают 20 мл воды и 3—4 г карбамида. К раствору приливают вдвое меньший объем концентрированной азотной кислоты. Смесь взбалтывают и охлаждают холодной водой из-под крана. Выпадает осадок соли азотной кис-

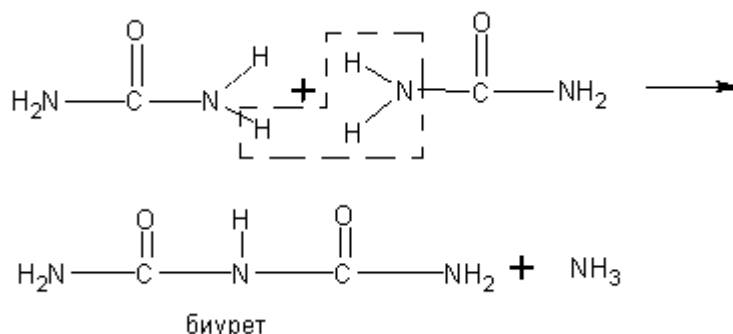
лоты. Опыт можно проводить аналогично предыдущему, но с меньшими количествами реактивов (берут 1-2 мл раствора карбамида).

Взаимодействие карбамида с щавелевой кислотой. Наглядной является реакция карбамида с щавелевой кислотой, Поскольку щавелевая кислота двухосновная, а в карбамиде основные свойства проявляет одна аминогруппа, то кислота реагирует сразу с двумя молекулами карбамида:



Готовят насыщенные на холоду небольшие количества растворов карбамида и щавелевой кислоты. Сливают в пробирке или колбе равные объемы растворов. Вскоре образуется кристаллический осадок.

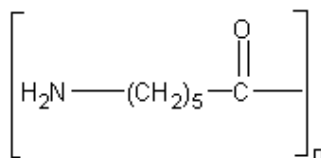
Образование биурета. Характерной реакцией карбамида является превращение его при нагревании в биурет:



Нагревают в пробирке несколько кристалликов карбамида. Сначала он плавится, затем начинает разлагаться с выделением аммиака, который может быть обнаружен по запаху, при помощи стеклянной палочки, смоченной концентрированным раствором соляной кислоты, или другими способами. В пробирке образуется твердое белое вещество — биурет. Когда пробирка остынет, растворяют биурет в небольшом количестве воды при слабом нагревании. Затем добавляют немного раствора гидроксида натрия и 1-2 капли раствора сульфата меди. Образуется характерное для биурета (и

подобной группировки атомов в белках) красно-фиолетовое окрашивание.

КАПРОН. РАСПОЗНАВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ



Опыты с капроном. Капрон рассматривается в курсе химии в связи с изучением аминокислот. Синтез капрона пока не разработан в качестве школьного опыта, хотя принципиально он вполне доступен. С капроном (в виде волокон, кусочков ткани, технических деталей) могут быть проведены следующие опыты.

а) В три пробирки с концентрированной серной кислотой, 10-процентным раствором щелочи и ацетоном помещают образцы капрона. Замечают, что растворение капрона происходит только в кислоте.

б) Нагревают капрон в пробирке на пламени горелки. Сначала он размягчается, затем плавится (216°C), при дальнейшем нагревании разлагается, выделяя летучие продукты с неприятным запахом.

в) Поджигают капроновое волокно. Оно горит с трудом, плавясь и образуя твердый, янтарного цвета шарик.

г) Кусочек капроновой смолы или свернутые в комочек обрывки трикотажного изделия нагревают в щипцах над пламенем горелки. Когда капрон начнет размягчаться и сделается вязким, прикасаются к нему лучинкой или стеклянной палочкой и, отводя затем ее быстро в сторону, вытягивают тонкие нити капрона, которые оказываются при этом довольно прочными.

Распознавание пластмасс. К окончанию курса органической химии у учащихся накопились уже достаточно сведений о пластмассах как теоретического, так и практического характера. Это позволяет поставить работы по распознаванию некоторых видов пластмасс.

Изделия из полиэтилена легче воды, жирные на ощупь, при нагревании быстро размягчаются, горят голубоватым пламенем, при этом ощущается слабый запах расплавленного парафина. В термостате при температуре 100—120°C они размягчаются. Для опыта могут быть использованы полиэтиленовая электроизоляция, пленочные материалы, флаконы, пробки от бутылок и т.д.

Полихлорвиниловые материалы распознаются по отщеплению хлороводорода при нагревании исследуемого образца в пробирке (обрезки клеенки, накладки, электроизоляции и т.п.). Хлороводород определяется по запаху, с помощью влажной лакмусовой бу-

мажки или по образованию дымка хлорида аммония при поднесении к пробирке палочки, смоченной раствором аммиака. Полихлорвинил горит в пламени с обильным выделением копоти. Размягчается при температуре около 60—66°C.

Изделия из политетрафторэтилена жирные на ощупь, матового цвета, напоминают по внешнему виду воск, не горят, плавятся лишь в сильном пламени.

Полистирол бывает прозрачный и непрозрачный, легко размягчается при нагревании, горит коптящим пламенем, выделяя при этом запах мономера. Изделия из полистирола хрупки, при постукивании звенят. Размягчается полистирол при 80°C. В качестве образцов для исследования могут быть использованы вазочки, розетки, обломки шкатулки, детские игрушки и т.п.

Полиметилметакрилат (листовое органическое стекло, письменные приборы, линейки, ручки, зубные щетки и т.д.) внешне очень похож на прозрачный полистирол. Отличить от последнего его можно по отсутствию звонкости и хрупкости, горит голубоватым пламенем без копоти, при этом слышится характерное потрескивание и выделяется эфирный запах.

Фенолформальдегидные пластмассы используются при изготовлении различных электродеталей черного и темно-коричневого цвета (штепсельные розетки, выключатели, телефонные трубки и другие изделия). При нагревании они не размягчаются и не плавятся, а разлагаются, при этом обнаруживается запах фенола и формальдегида. Фенол можно обнаружить, если порошкообразную пластмассу прокипятить в течение 20—30 мин с водой и затем на профильтрованный раствор подействовать бромной водой или раствором хлорида железа. Горят фенопласты только в пламени.

БЕЛКИ

Несмотря на большое значение белков, школьный эксперимент по этой теме сравнительно беден. Он сводится обычно к опыту свертывания белка при нагревании и 1—2 цветным реакциям. В дополнение к этим работам следует считать весьма целесообразными опыты по обнаружению отдельных элементов в белках и опыты, иллюстрирующие коллоидное состояние белков в растворах.

Открытие к белкам азота. Если понятие об определении углерода, водорода и галогенов было дано в первых темах курса органической химии, то здесь, прежде всего, следует ознакомить учащихся с открытием в белках азота и серы.

В пробирку помещают немного сваренного вкрутую или жидкого яичного белка, прибавляют двойное количество измельченной натронной извести и нагревают. В присутствии щелочи азот выделяется из белка в виде аммиака, который обнаруживают по запаху, по посинению поднесенной к отверстию пробирки влажной лакмусовой бумажки или при помощи стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

Открытие в белках серы. Сущность опыта состоит в том, что органическое вещество разрушают нагреванием со щелочью или сплавлением с металлическим натрием. Сера при этом выделяется в виде сульфида натрия Na_2S , после чего ее нетрудно открыть по образованию характерного осадка сульфида свинца PbS .

Осторожно нагревают в пробирке яичный белок или кусочек белой шерсти с концентрированным раствором щелочи до полного растворения белка. Образующийся сульфид натрия переходит в раствор. К полученному раствору приливают ацетат свинца. Выпадает черный осадок сульфида свинца.

Примечание. Открытие азота и серы можно провести в одном опыте. Белок кипятят с крепким раствором щелочи. Обнаруживают выделяющийся аммиак. После растворения белка разбавляют раствор водой и прибавляют раствор свинцовой соли.

Денатурация белков при нагревании.

а) Водный коллоидный раствор белка нагревают в химическом стаканчике. Образуется белый осадок (хлопья) свернувшегося белка. Белок - отфильтровывают и пытаются растворить в чистой воде. Растворение не происходит ни в обычных условиях, ни при нагревании. Учитель объясняет значение этих процессов в жизни организмов.

б) Нагревают немного молока в химическом стакане. Сверху образуется пленка свернувшегося белка. Ее поднимают стеклянной палочкой и демонстрируют. Затем пленку переносят в пробирку и оставляют для следующих опытов (для цветной реакции).

Денатурация белков при действии различных веществ.

а) К яичному белку прибавляют раствор формальдегида (формалина). Происходит свертывание белка. Пытаясь растворить свернувшийся белок в воде, убеждаются, что это свертывание необратимо.

Опыт иллюстрирует дезинфицирующее действие формалина (действие на живые клетки) и применение его для сохранения биологических препаратов.

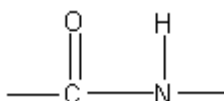
б) Подобное свертывание белка наблюдают при действии на него крепкого раствора спирта.

в) В химический стакан наливают 50 мл молока, разбавляют его вдвое водой и прибавляют 1 мл раствора уксусной кислоты. Белок

(казеин), находившийся в коллоидном растворе, свертывается и выделяется в виде хлопьев. Подобный процесс происходит при скисании молока: образующаяся из молочного сахара молочная кислота вызывает свертывание белка. Свертывание прокисшего молока в творожистую массу наступает быстрее при кипячении молока.

г) В большую пробирку наливают раствор белка и добавляют к нему по каплям раствор сульфата меди. Белок свертывается и образует осадок. На основании опыта можно судить о вредном действии солей тяжелых металлов на организм и о том, почему яичный белок принимается в качестве противоядия при подобных отравлениях.

Цветные реакции белков. Учащимся достаточно будет познакомиться с двумя цветными реакциями белков: ксантопротеиновой и биуретовой. Ксантопротеиновая реакция заключается в действии на белок концентрированной азотной кислоты, в результате чего образуется желтое окрашивание. Биуретовая реакция заключается в действии на белок медного купороса в присутствии избытка щелочи, при этом образуется фиолетовое окрашивание. Химизм этих реакций чаще всего не рассматривается, однако может быть указано, что при ксантопротеиновой реакции происходит нитрование бензольных ядер белковой молекулы, а биуретовая реакция характерна для группы атомов, образующих пептидную связь



Ксантопротеиновая реакция.

а) К раствору белка в пробирке приливают немного концентрированной азотной кислоты. Белок свертывается и медленно окрашивается в желтый цвет. При нагревании окрашивание наступает быстрее. При прибавлении избытка аммиака окраска переходит в оранжевую.

б) В демонстрационный стакан с концентрированной азотной кислотой погружают белые шерстяные и хлопчатобумажные нити (или ткань). Шерсть окрашивается в желтый цвет, хлопок не окрашивается. Окраска шерсти остается и при промывании ее водой. Такой же опыт ставят с натуральным и искусственным шелком: искусственный шелк не является белковым веществом и ксантопротеиновой реакции не наблюдается. Опыт может быть использован для распознавания белковых и растительных волокон.

в) В пробирку с пленочкой, снятой с кипяченого молока (см. выше), прибавляют немного концентрированной азотной кислоты, наблюдают ксантопротеиновую реакцию.

Внимание учащихся обращают и на тот факт, что ксантопротеиновая реакция происходит на коже рук, когда неаккуратно обращаются с азотной кислотой.

Биуретовая реакция.

а) К раствору белка в пробирке приливают несколько миллилитров раствора щелочи и затем несколько капель слабого раствора сульфата меди. Жидкость окрашивается в фиолетовый или красно-фиолетовый цвет.

б) Немного пшеничной муки (чайную ложку) замешивают в фарфоровой чашке с водой. Образующееся тесто помещают в марлю и, разминая пальцами, промывают в стакане с водой до тех пор, пока из теста не будет стекать прозрачная жидкость. Таким способом отмывается из муки крахмал, в остатке содержится белок. Белок кипятят в пробирке с водой и затем проводят биуретовую реакцию.

С одними и теми же белками можно выполнить обе цветные реакции. Кипятят белую шерстяную ткань или волосы с раствором щелочи. Разливают раствор в две пробирки. В одной пробирке проводят биуретовую реакцию, в другой — ксантопротеиновую.

Этот опыт, кстати, поясняет, почему капли щелочи губительно действуют на шерстяную одежду и почему при стирке шерстяные изделия нельзя кипятить с содой.

Горение как способ распознавания белковых материалов. Вносят в пламя пучок шерсти, волос, перья птицы и другие белковые тела. Ощущается характерный запах жженных перьев или паленого.

Этот способ может быть использован как наиболее простой для распознавания белков. Например, чтобы отличить шерстяную пряжу от хлопчатобумажной или натуральный шелк от искусственного, можно поджечь очень небольшие пучки нитей исследуемых образцов.

Шерсть и натуральный шелк горят медленно и, как белковые тела, дают при этом характерный запах. Хлопковое волокно и искусственный шелк, представляющие собой в основном клетчатку, горят быстро, выделяя запах жженой бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агроскин А.А., Панина Е.Ф. Лабораторные работы по химии и технологии угля. М.: Высшая школа, 1961.
2. Андрианов К. и Кардашев Д. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. М., 1946.
3. Афанасьев М.А., Агаханянц В.А., Королев Д.П., Тулякова Г.М. Количественные опыты по химии. М.: Просвещение, 1964.
4. Барков С.А., Курочкин А.А. Работы по органической химии. М., 1930.
5. Верховский В.Н., Гольдфарб Я.Л., Сморгонский Л.М. Методика преподавания химии в средней школе (раздел органической химии). М.: Учпедгиз, 1936.
6. Волжский И.А., Львов В.П., Рейсфельд В.О. Руководство к практическим занятиям в лаборатории синтетических каучуков. М., Госхимиздат, 1955.
7. Гаттерман А., Виланд Г. Практические работы по органической химии. М., 1948.
8. Голлеман А. Простые опыты по органической химии. М., 1939.
9. Гостев М.М. Химический кружок в школе. М.: Изд-во АПН РСФСР. М., 1958.
10. Грабецкий А.А. Опыты по химии. М.: Изд-во АПН РСФСР, 1957.
11. Девятова Н.И., Забоев С.А. Практикум по органической химии. М., 1941.
12. Егоркин В.Ф., Кирюшкин Д.М., Полосин В.С. Внеклассные практические занятия по химии. М.: Просвещение, 1965.
13. Збарский Б.И., Збарский И.Б., Солнцев А.И. Практикум по органической химии. М., 1949.
14. Зданчук Г.А. Химический кружок. М.: Просвещение, 1964.
15. Зонис С.А., Мазуров С.М. Лабораторно-лекционные опыты и демонстрационные материалы по органической химии. М.: Высшая школа, 1961.
16. Иванцова М.А., Левченко В.В. Практические работы по химии в школе с малым количеством реактивов. М., Учпедгиз, 1949.

17. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1965.
18. Кобазев И.А. Лабораторно-практические занятия по органической химии. М., 1958.
19. Копылев Б.А., Трабер А.Г., Сычев М.М., Григор В.А. Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии. М.: Госхимиздат, 1963.
20. Крапивин С.Г. Практические работы по органической химии. М., 1910.
21. Крайнев С.И., Пятницкий Н.П. Практикум по органической химии. М., 1957.
22. Крешков А.П., Курбатов Н.И. Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений. М., 1940'.
23. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. М.: Высшая школа, 1961.
24. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1959.
25. Лукашевич И.П., Смидович Е.В. Практикум по технологии нефти. М., 1947.
26. Малахов Б.П. Школьные работы по химической технологии органических веществ. М., 1928.
27. Парменов К.Я. Опыты по химии с электрическим током. Мл Учпедгиз, 1962.
28. Платковская В.М. Краткий курс практических занятий по органической химии. М., 1930.
29. Плетнер Ю.В., Полосин В.С. Практикум по методике обучения химии. М.: Учпедгиз, 1962.
30. Полосин В.С. Школьный эксперимент по неорганической химии. М.: Учпедгиз, 1959.
31. Прянишников Н.Д. Практикум по органической химии. М., 1949.
32. Рево А.Я. Качественные микрохимические реакции по органической химии. М.: Высшая школа, 1965.
33. Рупе Г. Лекционные опыты по органической химии / Пер. перераб. и доп. В.А.Измайльского. М., 1936.
34. Смирнов В.С. Практические работы по органической химии. М., 12935.
35. Смолин А.П., Рождественская В.А. Практические работы по органической и биологической химии. М.: Просвещение, 1964.
36. Стефановская З.Ф. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. М.: Высшая школа, 1964.

37. Чертков И.Н. Эксперимент по полимерам к средней школе. М.: Учпедгиз, 1961.
38. Шарпенак А.Э., Косенко С.А. Практикум по органической химии. М.: Высшая школа, 1965.
39. Щукина А.И. Руководство для проведения опытов по органической химии в средней школе. Куйбышевское издательство, 1962.
40. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Вып. I, II, III. М.: Изд-во МГУ, 1964.
41. Stapf—Hradetzky. Chemische Schulfersuche, Teil 3, Berlin, 1962.
42. Gerhard Meyendorf, Einfache chemische Schulfersuche. Berlin, 1961.

* * *

43. Агрономов А.Е., Щабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974.
44. Васильева Н.В., Куплетская Н.Б., Смолина Т.А. Практические работы по органической химии. М.: Просвещение, 1978.
45. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. М.: Химия, 1968.
46. Назарова Т.С., Грабецкий А.А., Лаврова В.Н. Химический эксперимент в школе. М.: Просвещение, 1987.
47. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. М.: Химия, 1964, 1975.
48. Органикум. Практикум по органической химии: В 2 т. / Пер. с нем. М.: Мир, 1979.
49. Полосин В.С., Прокопенко В.Г. Практикум по методике преподавания химии. М.: Просвещение, 1989.
50. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.
51. Чертков И.Н., Жуков П.Н. Химический эксперимент с малыми количествами реактивов. М.: Просвещение, 1989.
52. Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1993.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Из предисловия к первому изданию _____	3
Предисловие редактора _____	5

ЧАСТЬ I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ШКОЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-воспитательное значение школьного курса органической химии (6). Научный и учебный эксперимент в органической химии (8). Задачи и содержание эксперимента в преподавании органической химии (11). Разновидности учебного эксперимента (14). Методика демонстрационного эксперимента по органической химии (17).

ЧАСТЬ II

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ШКОЛЬНЫХ ОПЫТОВ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Г л а в а I. Предельные углеводороды

Метан (26). Получение метана в лаборатории (27). Метан легче воздуха (29). Горение метана (29). Определение качественного состава метана (30). Взрыв смеси метана с кислородом (31). Замещение в метане водорода хлором (32). Другие способы получения метана (33). Опыты с природным газом (35).

Гомологи метана. Опыты с пропаном (36). Доказательство качественного состава высших углеводородов (38).

Галогенопроизводные предельных углеводородов. Взаимодей-

ствие галогенопроизводных с нитратом серебра (38). Вытеснение галогенами друг друга из соединений (39). Термическое разложение йодоформа (39). Открытие галогенов в органических веществах (39).

Г л а в а II. Непредельные углеводороды

Этилен (40). Горение этилена (41). Взрыв смеси этилена с кислородом (41). Реакция этилена с бромом (42). Окисление этилена раствором перманганата (45). Реакция этилена с хлором (реакция присоединения) (45). Горение этилена в хлоре (46). Получение этилена из этилового спирта в присутствии серной кислоты (46). Получение этилена из дибромэтана (49). Опыты с полиэтиленом (49). Опыты с другими углеводородами, содержащими двойную связь (50).

Ацетилен (50). Получение ацетилена (51). Растворение ацетилена в воде (52). Растворение ацетилена в ацетоне (52). Горение ацетилена (52). Взрыв ацетилена с кислородом (52). Реакция ацетилена с бромом и раствором перманганата калия (53). Горение ацетилена в хлоре (53). Опыты с полихлорвинилом (54).

Каучук (54). Отношение каучука и резины к растворителям (55). Взаимодействие каучука с бромом (55). Разложение каучука при нагревании (55). Опыты с резиновым клеем (56). Открытие серы в вулканизированном каучуке (56). Извлечение каучука из млечного сока растений (56).

Г л а в а III. Ароматические углеводороды

Бензол (57). Растворимость бензола (57). Бензол как растворитель (57). Температура замерзания бензола (58). Горение бензола (58). Отношение бензола к бромной воде и раствору перманганата калия (58). Бромирование бензола (59). Нитрование бензола (61). Присоединение хлора к бензолу (62). Получение бензола из бензойной кислоты и ее солей (63).

Гомологи бензола. Окисление толуола (64). Галогенирование толуола (64). Подвижность атомов галогена в бензольном ядре и в боковой цепи (65). Синтез гомологов бензола (66).

Нафталин. Возгонка нафталина (67).

Стирол. Непредельные свойства стирола (67). Получение стирола из полистирола (68). Опыты с полистиролом (68). Полимеризация стирола (69).

Г л а в а IV. Нефть

Удельный вес и растворимость нефти (69). Сравнительная летучесть нефтепродуктов (69). Бензин и керосин как растворители (70). Горение высших углеводородов (70). Взрыв паров бензина с воздухом (70). Отношение углеводородов нефти к химическим реагентам (71). Фракционная перегонка нефти (71). Очистка бензина и керосина (73).

Г л а в а V. Спирты. Фенол. Простые эфиры

Этанол (этиловый спирт) (74). Удельный вес спирта и изменение объема при смешении с водой (74). Обнаружение воды в спирте (74). Обнаружение высших спиртов (сивушного масла) в спирте (74). Концентрирование раствора спирта (75). Получение абсолютного спирта (75). Спирт-растворитель (76). Горение спирта (76). Обнаружение спирта в вине или пиве (76). Взаимодействие спирта с натрием (77). Дегидратация этанола (77). Взаимодействие спирта с бромоводородом (79). Получение иодэтана (79). Качественная реакция на спирт (81). Получение этилового спирта из бромэтана (82). Получение этилового спирта брожением сахара (82). Получение этанола из этилена в присутствии серной кислоты (83).

Метанол. Взаимодействие метанола с хлороводородом (85). Получение метанола при сухой перегонке дерева (86). Сравнение свойств одноатомных спиртов (88).

Глицерин. Растворимость глицерина в воде (88). Понижение точки замерзания водных растворов глицерина (89). Гигроскопичность глицерина (89). Горение глицерина (89). Реакция глицерина с натрием (89). Реакция с гидроксидом меди (90).

Фенол. Растворимость фенола в воде и щелочах (90). Фенол — слабая кислота (91). Реакция фенола с бромной водой (91). Качественная реакция фенола (92). Дезинфицирующее действие фенола (92). Нитрование фенола (92). Получение фенола из салициловой кислоты (92).

Простые эфиры. Низкая температура кипения эфира (93). Охлаждение при испарении эфира (93). Пары эфира тяжелее воздуха (94). Взаимная растворимость эфира и воды (94). Эфир как растворитель (95). Получение эфира из спирта (95). Проверка чистоты эфира (96). Сравнение свойств диэтилового эфира и бутанола (97).

Г л а в а VI. Альдегиды и кетоны

Формальдегид (метаналь). Запах формальдегида (98). Горючесть формальдегида (98). Получение формальдегида (98). Взаимодействие формальдегида с оксидом серебра (99). Окисление формальдегида гидроксидом меди (II) (101). Дезинфицирующее действие формальдегида (102). Полимеризация и деполимеризация альдегида (102). Взаимодействие формальдегида с аммиаком (102). Получение фенолформальдегидных смол (103).

Уксусный альдегид (этаналь). Получение уксусного альдегида окислением этанола (105). Получение уксусного альдегида гидратацией ацетилена (106).

Бензойный альдегид. Запах бензальдегида и окисление кислородом воздуха (108). Реакция серебряного зеркала (108).

Ацетон (диметилпропанон). Горение ацетона (109). Растворимость ацетона в воде (109). Ацетон как растворитель смол и пластмасс (109). Отношение к аммиачному раствору оксида серебра (109). Окисление ацетона (109). Получение бромацетона (110). Получение ацетона (III).

Г л а в а VII. Карбоновые кислоты

Уксусная кислота. Кристаллизация уксусной кислоты (112). Горение уксусной кислоты (113). Отношение уксусной кислоты к окислителям (113). Действие уксусной кислоты на индикаторы (113). Взаимодействие кислоты с метилами (113). Взаимодействие с основаниями (113). Взаимодействие с солями (114). Уксусная кислота — кислота слабая (114). Основности уксусной кислоты (115). Количественное получение метана и* солей уксусной кислоты (115). Получение кислоты окислением этанола (116). Получение уксусной кислоты из ее солей (118). Получение кислоты из продуктов сухой перегонки дерева (118). Получение уксусного ангидрида (118). Получение хлористого ацетила (119). Исследование образца уксусной кислоты (120).

Муравьиная кислота. Разложение муравьиной кислоты на оксид углерода (II) и воду (121). Окисление муравьиной кислоты (122). Получение муравьиной кислоты (122). Взаимодействие формиата натрия с натронной известью (124).

Стеариновая кислота. Свойства стеариновой кислоты (124). Стеариновая кислота — кислота слабая (125). Получение мыла (стеарата натрия) из стеарина (125). Получение стеариновой кислоты из мыла (125). Моющее действие мыла (126). Действие жесткой воды на мыло (126).

Непределённые кислоты. Получение метакриловой кислоты (127). Свойства метакриловой кислоты (128). Непределённость олеиновой кислоты (128).

Щавелевая кислота. Получение щавелевой кислоты из муравьиной (129). Разложение щавелевой кислоты при нагревании с серной кислотой (129). Окисление щавелевой кислоты (130). Образование кислых и средних солей щавелевой кислоты (131).

Бензойная кислота. Растворимость бензойной кислоты в воде (131). Растворимость бензойной кислоты в щелочах (132). Возгонка бензойной кислоты (132). Получение бензойной кислоты окислением бензальдегида (132). Получение бензола из бензойной кислоты (132).

Молочная и салициловая кислоты. Свойства молочной кислоты (133). Опыты с салициловой кислотой (133).

Глава VIII. Сложные эфиры. Жиры

Сложные эфиры (134). Синтез этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата) (135). Получение этилового эфира бензойной кислоты (этилбензоата) (137). Синтез аспирина (137). Гидролиз сложных эфиров (138). Гидролиз аспирина (139). Получение метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) из органического стекла (140). Получение полиметилметакрилата (141). Опыты с полиметилметакрилатом (141).

Жиры. Растворимость жиров (141). Экстрагирование жиров и масел (142). Плавление и затвердевание жиров (143). Реакция непредельных жиров (масел) (144). Определение степени непредельности жиров (144). Определение содержания кислот в жирах (145). Омыление жиров (145).

Глава IX. Углеводы

Глюкоза. Физические свойства глюкозы (147). Реакция спиртовых групп глюкозы (148). Реакция альдегидной группы (149). Обнаружение глюкозы во фруктах и ягодах (150). Брожение глюкозы (150).

Сахароза. Изменение сахара при нагревании (150). Обугливание сахара концентрированной серной кислотой (151). Обнаружение гидроксильных групп в сахаре (151). Отношение сахарозы к раствору оксида серебра и гидроксида меди (II) (152). Гидролиз сахарозы (152). Получение сахара из свеклы (153).

Крахмал. Приготовление крахмального клейстера (1.55). Реакция

крахмала с йодом (155). Исследование различных продуктов на присутствие крахмала (156). Гидролиз крахмала (156). Получение патоки и глюкозы из крахмала (158). Получение крахмала из картофеля (159).

Клетчатка (целлюлоза). Гидролиз клетчатки до глюкозы (160), Нитрование клетчатки и опыты с нитроклетчаткой (162).

Г л а в а X. Амины. Красители

Жирные амины. Получение аминов из селедочного рассола (164). Получение метиламина из хлористоводородной соли и опыты с ним (165).

Анилин (166). Отношение анилина к индикаторам (167). Взаимодействие анилина с кислотами (167). Взаимодействие анилина с бромной водой (168). Окисление анилина (168). Получение анилина (169).

Красители (171). Синтез диметиламиноазобензола (171). Синтез гелиантина (метилоранжа) (173).

Г л а в а XI. Амиды кислот

Карбамид. Гидролиз карбамида (175). Взаимодействие карбамида с азотной кислотой (175). Взаимодействие карбамида с щавелевой кислотой (176). Образование биурета (176).

Капрон. Распознавание полимеров. Опыты с капроном (177). Распознавание пластмасс (177).

Белки. Открытие в белках азота (178). Открытие в белках серы (179). Денатурация белков при нагревании (179). Денатурация белков при действии различных веществ (179). Цветные реакции белков (180). Ксантопротеиновая реакция (180). Биуретовая реакция (181). Горение как способ распознавания белковых материалов (181).

Учебное издание

Леонид Александрович Цветков

**ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
В СРЕДНЕЙ ШКОЛЕ**

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА

Пособие для учителей

Редактор Е.И.Оржековская
Технический редактор Г.Б.Андреева
Корректоры М.А.Суворова, Л.В.Яковлева
Компьютерная верстка В.Н.Бармин

ИБ № 250
ЛР № 066828 от 23.08.99.

Сдано в набор 24.04.2000, Подписано в печать 09.06.2000.
Формат 60 x 90 /16. Гарнитура Ньютон. Бумага офс.
Печать офс. Печ. л. 12,0. Тираж 12000 экз. С 316. Заказ № 1852.

Издательство «Школьная Пресса»
127254, Москва, ул. Руставели, д. 10. корп. 3

Отпечатано на ордена Трудового Красного Знамени ГУП Чеховском полиграфическом комбинате Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникации
142300. г. Чехов Московской области. Тед. (272) 71-336, факс (272) 62-536